

# **Der Einfluss von Aggregation auf optoelektronische und morphologische Eigenschaften von $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien**

*Dissertation*

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
in dem Promotionsprogramm

Photophysik synthetischer und biologischer multichromophorer Systeme  
der Bayreuther Graduiertenschule für Mathematik und Naturwissenschaften

Von der Universität Bayreuth genehmigte Abhandlung von

**Markus Reichenberger**

geboren in Marktredwitz, Deutschland

Bayreuth, 2017



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2013 bis August 2017 an dem Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Bayreuth unter der Betreuung von Prof. Dr. Anna Köhler angefertigt.

Amtierender Direktor der Graduiertenschule: Prof. Dr. Dirk Schüler

Prof. Dr. Stephan Kümmel (bei Einreichung)

Datum der Einreichung der Dissertation: 18.08.2017

Datum des wissenschaftlichen Kolloquiums: 12.10.2017

Prüfungsausschuss:

Prof. Dr. Anna Köhler (Erstgutachter)

Prof. Dr. Peter Strohmriegl (Zweitgutachter)

Prof. Dr. Axel Enders (Vorsitzender)

Prof. Dr. Stephan Gekle (Drittprüfer)





*Für meine Familie*

*„Alles Wissen und alle Vermehrung unseres Wissens endet nicht mit einem Schlusspunkt, sondern mit Fragezeichen. Ein Plus an Wissen bedeutet ein Plus an Fragestellungen, und jede von ihnen wird immer wieder von neuen Fragestellungen abgelöst.“*

Hermann Hesse



## Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung.....	1
2. Einleitung.....	9
2.1. Motivation der organischen Elektronik und der Dissertation .....	9
2.2. Optoelektronische Eigenschaften von organischen Halbleitern.....	13
2.3. Morphologische Eigenschaften von organischen Halbleitern .....	29
2.4. Literaturverzeichnis.....	34
3. Überblick über die Publikationen.....	49
3.1. Zentrale Fragestellung und Kernaussagen der Publikationen sowie Einordnung in den Gesamtzusammenhang.....	51
3.2. Inhalt der Publikationen .....	63
4. Publikationen.....	89
4.1. Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene).....	93
4.2. Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition.....	111
4.3. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	147
4.4. Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....	171
Publikationsliste .....	219
Danksagung.....	221
Erklärung .....	225



# 1. Zusammenfassung

Auf der Suche nach einer neuen Generation von effizienten und zugleich umweltfreundlichen Technologien hat sich in dem Bereich der optoelektronischen Bauteile die organische Elektronik etabliert. Sie ist ein innovatives Technologiefeld, an dem weltweit verschiedene Forschungsgruppen und Unternehmen intensiv forschen. Mittlerweile sind beispielsweise organische Solarzellen und organische Leuchtdioden auf dem Markt erhältlich. Die Effizienz dieser Bauteile wurde industriell meistens nur durch systematisches Durchtesten verbessert, basierend auf den aus der Photophysik bekannten, grundlegenden Prozessen und Phänomenen in der funktionalen Schicht der organischen Bauteile. Die Morphologie des organischen Films in der funktionalen Schicht und damit insbesondere die Aggregation von  $\pi$ -konjugierten Materialien, beeinflusst entscheidend die Funktionsfähigkeit und die Effizienz von organischen optoelektronischen Bauelementen. Um gezielt eine Kontrolle über die Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien zu erreichen und damit systematisch die Leistung von organischen Bauteilen zu optimieren, muss die Aggregation dieser Materialien besser verstanden werden.

Wie kann die Aggregation kontrolliert erzeugt und gesteuert werden, wie läuft die Aggregation ab und zu welchem Grad lassen sich  $\pi$ -konjugierte Halbleiter aggregieren? Die vorliegende Dissertation trägt zu der Beantwortung derartiger Fragen bei und setzt es sich zum Ziel, neues Wissen über den generellen Mechanismus der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien zu generieren und dessen Einfluss auf optoelektronische und morphologische Eigenschaften herauszustellen. Der Fokus liegt dabei auf der strukturierten Erforschung und gezielten Analyse des Aggregationsprozesses von  $\pi$ -konjugierten Polymeren und Molekülen in drei Szenarien: In der Lösung, bei der Filmbildung und in dem dünnen Film. Dabei werden Parameter wie die Lösungskonzentration, das Lösungsmittel, die Additiv-Verwendung und die Temperatur variiert.

Die Dissertation kann in zwei Teile untergliedert werden: In dem ersten Teil befassen sich die Publikationen der Kapitel 4.1 und 4.2 mit dem Aggregationsverhalten und der Aggregationskinetik von reinen Polymersystemen unter dem Einfluss eines Lösungsmitteladditivs und der Spincoating-Temperatur. Dies erfolgt an den Beispielen der Homopolymere P3HT und PFO sowie der Low-Bandgap-Polymere PCE11 und PCPDTBT. In dem zweiten Teil fokussieren sich die Publikationen der Kapitel 4.3 und 4.4 auf den Aggregationsmechanismus von löslichen kleinen Molekülen, vor allem bei dem Kühlen einer Lösung anhand der Beispiele p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> („T1“) und p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> („H1“). Die organischen Halbleiter dieser Doktorarbeit haben sich als Standardmaterialien etabliert und werden erfolgreich als Donator-Materialien in hocheffizienten organischen Bauteilen eingesetzt. Der methodische Schwerpunkt liegt auf der optischen Spektroskopie, die in dem ersten Teil mit der Morphologieanalyse und in dem zweiten Teil mit Simulationen kombiniert wird.

Die Morphologie von dünnen Filmen für organische Solarzellen wird häufig durch den Einsatz von Lösungsmitteladditiven wie Diiodoktan (DIO) beeinflusst. Daher ist es entscheidend, beispielsweise den Einfluss von DIO auf die Kinetik der Aggregatbildung in dem Polymer P3HT zu untersuchen, was bisher nicht gemacht wurde. Die Publikation in Kapitel 4.1 schließt diese Lücke und schafft neue Einblicke in die Bildung und Entwicklung von Aggregaten in dem Standardpolymer P3HT, während des Trocknungsprozesses eines Films unter dem Einfluss des Lösungsmitteladditivs DIO. Durch das Spincoating einer P3HT-Lösung ohne und mit DIO ändern sich weder die optischen Spektren in der Lösung noch die finale Menge an Aggregaten in dem resultierenden Film. Dennoch nehmen mit DIO die Phasentrennung zwischen den aggregierten und nichtaggregierten Polymerketten und die Konjugationslänge innerhalb der Aggregate zu. Als Grund dafür wird ein Unterschied in dem Filmbildungsmechanismus identifiziert, der sowohl durch ein optisches Mikroskop als auch durch in situ zeitaufgelöste Absorptionsmessungen untersucht wird. Denn mit DIO setzt die Filmbildung später ein und geschieht in einem schnelleren und über die Schicht allseitigen Verfestigungsprozess, anstatt mit einer langsamer wandernden Verfestigungsfront. Die Näherungsmethode, die zu der Trennung des aggregierten und amorphen Anteils in den optischen Spektren einer Lösung dient, wird in dieser Studie auf Filmspektren übertragen. Damit ist es möglich, eine überraschende Emission von amorphen Bereichen in dem P3HT-Film zu identifizieren, die aus der großen Phasentrennung resultiert. Diese Emission dient als Grundlage für eine neuartige Methode: Die orts aufgelöste Photolumineszenz-Kartierung des amorphen Anteils. Mithilfe dieser Methode wird enthüllt, dass sich die Phasenseparation mit DIO in einer Verteilung des Aggregatgehalts in dem P3HT-Film äußert, die auf der Mikrometerskala variiert. Diese Variation kann durch den DIO-Gehalt in der Polymerlösung kontrolliert werden. Insbesondere deckt die neue Methode eine durch das DIO verursachte, über mehrere Stunden fortdauernde Aggregation auf. Somit sensibilisiert die Studie für Veränderungen des Polymerfilms auch nach der Filmbildung, die bisher trotz der standardmäßigen Verwendung von Lösungsmitteladditiven größtenteils unbekannt waren.

Die Publikation in Kapitel 4.2 demonstriert eine neue Methode, mit der kontrolliert und ohne eine Vor- oder Nachbehandlung morphologisch stabile, dünne Polymerfilme mit einer erhöhten Ordnung innerhalb der Aggregate hergestellt werden können. Diese Methode resultiert aus den neuen Erkenntnissen der Studie in Kapitel 4.2 über die Art und die Kinetik der Aggregatbildung von verschiedenen Polymeren, während der Filmbildung unter dem Einfluss der Spincoating-Temperatur. Das wesentliche Resultat ist, dass die kritische Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs der Polymere in der Lösung als Parameter in der Lösungsprozessierung genutzt werden kann um zu steuern, welche Aggregate sich in einem Polymerfilm bilden – selbst in einem Nicht-Gleichgewichts-Prozess wie das Spincoating. Um einerseits die mehr generelle Anwendbarkeit der neuen Methode zu zeigen und um andererseits auf die feinen Unterschiede zwischen verschiedenen Polymersystemen aufmerksam zu machen, testet die Studie das Spincoating unterhalb von  $T_c$  für die Homopolymere P3HT und PFO sowie für die Low-Bandgap-Polymere PCE11 und PCPDTBT. Die Ergebnisse zeigen für P3HT und ebenso für PCE11 und PFO, dass das

Spincoating unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  – verglichen mit  $T > T_c$  – zu Filmen mit einem unveränderten Aggregatgehalt führt, deren Aggregate aber eine geringere Kopplung zwischen den Polymerketten und folglich eine größere Konjugationslänge entlang der Ketten aufweisen. Begründet wird dieses Phänomen durch die vorherige Bildung von planarisierten Chromophoren mit einer starken elektronischen Kopplung entlang der Polymerketten, sobald die aufgetragene Polymerlösung eine Temperatur nahe  $T_c$  annimmt. Die elektronischen Eigenschaften von P3HT-Filmen können mit der Spincoating-Temperatur kontrolliert werden. In PCE11 bilden sich die Aggregate unterhalb von  $T_c$  nicht erst in dem Verlauf des Spincoating-Prozesses sondern sind bereits zu Beginn des Spincoatings in der Polymerlösung vorhanden. In PCPDTBT können Aggregate in einem Polymerfilm sogar nur induziert werden, wenn das Spincoating unterhalb von  $T_c$  erfolgt. Die thermisch aktivierte Wachstumsrate der Aggregate wird vor allem durch die Planarisierung der Polymerketten bestimmt, die mit deren Anlagerung an ein Nukleierungszentrum verbunden ist.

Die Studie in Kapitel 4.3 generiert ein klares Bild von dem Mechanismus der Aggregatbildung des löslichen kleinen Moleküls T1, durch eine systematische Erklärung der Phänomene bei dem Kühlen einer Lösung und einen Vergleich mit dem dünnen Film. Sie beleuchtet dabei Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Vergleich zu konjugierten Polymeren. Damit trägt die Studie wesentlich dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären und die Abhängigkeit von molekularen Parametern wie Polydispersität und Molekulargewicht aufzuzeigen. Die spektralen Beiträge von Monomeren und Aggregaten von T1 werden mithilfe der Trennungsmethode aus der Studie in Kapitel 4.1 erstmals identifiziert. Mit dem Wissen über die Aggregatspektren ergibt sich die folgende bedeutende Erkenntnis: Das kleine Molekül T1 kann durch das Kühlen einer Lösung aggregieren und obwohl T1 kein Polymer ist, findet diese Aggregation über einen ausgeprägten dreistufigen Mechanismus statt, wie er für viele halbflexible Polymere typisch ist. Erstaunlicherweise findet eine Planarisierung des Rückgrats vor der intermolekularen Wechselwirkung nicht nur bei einigen konjugierten Polymeren statt sondern auch bei dem flachen Molekül T1. Das hebt die Bedeutung von Torsionsdynamiken in dem generellen Aggregationsprozess von  $\pi$ -konjugierten Halbleitern hervor. Der relative Anteil an Aggregaten von T1 in einer Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt einen Unordnung-Ordnung-Übergang, der im Gegensatz zu den meisten halbflexiblen Polymeren auf eine bemerkenswert scharfe Art und Weise in einem schmalen Temperaturbereich stattfindet. Das zeugt von der hohen Ordnung und Kristallisierbarkeit von T1, die sich auch in dem dünnen Film widerspiegelt. Denn Filme aus T1 können so präpariert werden, dass sie im Wesentlichen nur Aggregate enthalten – im Gegensatz zu den Filmen aus semikristallinen Polymeren, die typischerweise nur etwa 60% Aggregate beinhalten. Dieser hohe Gehalt an Aggregaten wird als Grund für die exzellente Leistung von Solarzellen aus T1 vorgebracht. Ein Vergleich des monodispersen T1 mit zwei unterschiedlich polydispersen P3HT-Polymerproben belegt den Einfluss des Polydispersitätsindex auf die Steilheit des Phasenübergangs.

Die Publikation in Kapitel 4.4 befasst sich mit der Frage nach dem grundlegenden Aggregationsmechanismus von löslichen kleinen Molekülen. Dafür vergleicht sie das Aggregationsverhalten der Moleküle T1 und H1 bei dem Kühlen einer Lösung und zeigt die Auswirkungen auf die Ordnung in dem gesponnenen Film. Dabei zeigt sich, dass H1 trotz struktureller Ähnlichkeiten zu T1 nicht in der Lösung aggregiert, selbst bei einer hohen Konzentration und einer tiefen Temperatur. Folglich ist eine Aggregation nicht in jedem kleinen Molekül durch das Kühlen einer Lösung möglich. Das erklärt, warum bisher keine Einzelkristalle von H1 aus der Lösung gezüchtet werden konnten. Eine Aggregation in H1 kann jedoch durch das Spincoating induziert werden, insbesondere durch die Verwendung des Lösungsmitteladditivs DIO. Molekulardynamik-Simulationen, die auf Kraftfeldern beruhen, die aus quantenchemischen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen abgeleitet werden, reproduzieren die experimentellen Ergebnisse. Darüber hinaus beleuchten sie unterschiedliche Aggregationspfade mit verschiedenen geometrischen Konformationen von T1. Mit Molekülen wie T1, die eine deutliche Aggregation in der Lösung aufweisen, können hoch geordnete Filme prozessiert werden. Im Gegensatz dazu resultieren Moleküle wie H1, deren Aggregation prinzipiell möglich, aber in der Lösung kinetisch verhindert ist, in amorphen Filmen. Erstaunlicherweise bleibt das Aggregationsverhalten von T1 und H1 in der Lösung auch bestehen, wenn die sperrigen Seitenketten der Moleküle entfernt werden.

Eine ausführliche Version der obigen Zusammenfassung befindet sich in dem „Überblick über die Publikationen“ in Kapitel 3.1 der Dissertation. Dort wird detaillierter auf die Hintergründe und die Verknüpfungen der einzelnen Publikationen eingegangen.



## 1. Summary

In search of a new generation of efficient and together ecologically beneficial technologies, organic electronics has established itself in the field of optoelectronic devices. It is an innovative field of technology, at which different research groups and companies are studying worldwide. By now, market offers for example organic solar cells and organic light emitting diodes. Industrially, the efficiency of such devices has only been improved by screening, based on the fundamental processes and phenomena in the functional layer of the organic devices known from photophysics. The morphology of the organic film in the functional layer and thus particularly the aggregation of  $\pi$ -conjugated materials crucially impacts on the functioning and on the efficiency of organic optoelectronic devices. To deliberately achieve control of the properties of  $\pi$ -conjugated semiconductor materials and thus to systematically improve the performance of organic devices, the aggregation of these materials has to become better understood.

How to induce and control the aggregation, how does the aggregation take place and up to which degree is it possible to aggregate  $\pi$ -conjugated semiconductors? The dissertation at hand is conducive to answering those questions and aims for generating new knowledge about the general mechanism of aggregate formation in  $\pi$ -conjugated semiconductor materials and for pointing out its influence on optoelectronic and morphological properties. For this purpose the focus is set on the structured investigation and targeted analysis of the aggregation process of  $\pi$ -conjugated polymers and molecules in three settings: in solution, during film formation and in the thin film. Here, parameters like the concentration of the solution, the solvent, the use of an additive and the temperature are varied.

The dissertation can be subdivided into two parts: in the first part, the publications of chapters 4.1 and 4.2 deal with the aggregation behavior and the kinetics of aggregation of pure polymer systems under the influence of a solvent additive and of the spin-coating temperature. This is carried out for the homo-polymers P3HT and PFO as well as for the low-bandgap polymers PCE11 and PCPDTBT by way of example. In the second part, the publications of chapters 4.3 and 4.4 focus on the mechanism of aggregation of soluble small molecules, mainly by cooling a solution using p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("T1") und p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("H1") as examples. The organic semiconductors used in this dissertation have established themselves as standard materials and are successfully used as donor materials in highly efficient organic devices. The main methodic focus is based on optical spectroscopy, combined with morphological analysis in the first part and with simulations in part two.

The morphology of thin films for organic solar cells is often manipulated by the use of solvent additives like diiodooctane (DIO). Hence it is crucial to investigate for example the influence of DIO on the kinetics of aggregate formation on the polymer P3HT, which has not been done so far. The publication in chapter 4.1 bridges this gap and creates insights into the formation and development of aggregates in the standard polymer P3HT, during the

drying process of a film under the influence of the solvent additive DIO. By spin-coating a P3HT solution without and with DIO neither the optical spectra in the solution nor the final amount of aggregates in the resulting film change. However, with DIO the phase separation between aggregated and non-aggregated polymer chains and the conjugation length within the aggregates increase. As a reason for this a difference is identified in the film formation mechanism, which is investigated by both through an optical microscope and by in situ time resolved absorption measurements. This is since with DIO the film formation sets in later and happens by a faster solidification process distributed all-over the coat, in place of a slower migrating solidification front. The method of approximation, which serves to separate the aggregated and amorphous part in the optical spectra of a solution, is transferred in this study to film spectra. That enables to identify a surprising emission of amorphous regions in the P3HT film, which result from the large phase separation. This emission serves as the basis for a novel method: the space-resolved photoluminescence mapping of the amorphous content. Via this method it becomes uncovered that the phase separation with DIO results in a distribution of the aggregate content in the P3HT film, which varies on the micrometer scale. This variation can be controlled by the content of DIO in the polymer solution. Particularly the novel method reveals an aggregation that is proceeding over several hours, which is caused by the DIO. Thus, the study sensitises to changes in the polymer film even after the film formation, which have mostly been unknown to date, despite the standardized use of solvent additives.

The publication in chapter 4.2 demonstrates a new method for processing morphologically stable, thin polymer films with an enhanced order within the aggregates, in a controlled way and without a pre- or post-treatment. This method results from the new findings of the study in chapter 4.2 about the kind and the kinetics of aggregate formation of different polymers, during the film formation under the influence of the spin-coating temperature. The important result is that the critical temperature  $T_c$  of the disorder-order transition of the polymers in solution can be used as a parameter in the solution processing to control which aggregates develop in a polymer film – even in a non-equilibrium process such as spin-coating. On the one hand to show the more general applicability of the new method and on the other hand to call attention to the fine differences between different polymer systems, the study tests the spin-coating below  $T_c$  for the homo-polymers P3HT and PFO as well as for the low-bandgap polymers PCE11 and PCPDTBT. For P3HT and also for PCE11 and PFO, the results indicate that spin-coating below the critical temperature  $T_c$  – compared to  $T > T_c$  – leads to films with an unaltered content of aggregates, whose aggregates however have a weaker coupling between the polymer chains and thus a longer conjugation length along the chains. This phenomenon is explained by the previous formation of planarised chromophores with a strong electronic coupling along the polymer chains, as soon as the deposited polymer solution adopts a temperature near  $T_c$ . The electronic properties of P3HT films can be controlled by the spin-coating temperature. In PCE11, the aggregates do not just form in the course of the spin-coating process, but are already present in the polymer solution at the beginning of the spin-coating. In PCPDTBT, aggregates can even only be

induced in a polymer film, if the spin-coating is carried out below  $T_c$ . The thermally activated growth rate of the aggregates is mainly controlled by the planarisation of the polymer chains that is associated with its attachment to a nucleation centre.

The study in chapter 4.3 generates a clear picture of the mechanism of aggregate formation of the soluble small molecule T1, by systematically explaining the phenomena upon cooling a solution and by comparing with the thin film. In doing so it highlights similarities and differences compared to conjugated polymers. The study thereby substantially contributes to elucidating the general process of aggregate formation in  $\pi$ -conjugated organic semiconductor materials and to unravel the dependence on molecular parameters such as polydispersity and molecular weight. The spectral contributions of monomers and aggregates of T1 are identified for the first time, with the help of the separation method from the study in chapter 4.1. With the knowledge about the aggregate spectra, the following eminent finding arises: the small molecule T1 is able to aggregate by cooling a solution and even though T1 is not a polymer, this aggregation happens by a distinct three-step mechanism as typical for semi-flexible polymers. Astonishingly a backbone planarisation *prior* to the intermolecular interaction appears not only with conjugated polymers, but also with the flat molecule T1. This emphasises the significance of torsional dynamics within the general aggregation process of  $\pi$ -conjugated semiconductors. The relative fraction of aggregates of T1 in a solution in dependence of the temperature shows a disorder-order transition, which happens in a notably sharp manner and in a small temperature range compared to most semi-flexible polymers. This testifies the high order and crystallinity of T1, which is also reflected in the thin film. That is because films of T1 can be prepared to contain mainly aggregates – in contrast to the films made of semi-crystalline polymers, which typically contain only about 60% of aggregates. This high content of aggregates is put forward as the reason for the excellent performance of solar cells made of T1. A comparison of the monodisperse T1 with two differently polydisperse P3HT polymer samples proves the influence of the polydispersity index onto the steepness of the phase transition.

The publication in chapter 4.4 is concerned with the question for the fundamental aggregation mechanism of soluble small molecules. Therefore it compares the aggregation behaviour of the molecules T1 and H1 upon cooling a solution and shows the influence on the order in a spin-cast film. From this it appears that H1, despite having structural similarities to T1, does not aggregate in solution, even at high concentration and low temperature. Accordingly, inducing an aggregation upon cooling a solution is not possible for every small molecule. That explains why it was not possible to grow single crystals from H1 out of a solution up to date. However, an aggregation of H1 can be induced by spin-coating, especially when using the solvent additive DIO. Molecular dynamics simulations based on force fields, which are derived from quantum chemical density functional theory calculations, reproduce the experimental findings. In addition, they highlight different aggregation pathways with diverse geometrical conformations of T1.

With molecules like T1, which exhibit a clear aggregation in solution, highly ordered films can be processed. In contrast, molecules like H1, whose aggregation is possible in principle, but is kinetically hindered in solution, result in more amorphous films. Surprisingly, the aggregation behaviour of T1 and H1 in solution remains even when removing the bulky side chains of the molecules.

A detailed version of the summary above is provided in the "Overview of the publications" in chapter 3.1 of the dissertation. There, a focus on the background and the links between the individual publications is given in a more detailed way.

## 2. Einleitung

### 2.1. Motivation der organischen Elektronik und der Dissertation

Die Sorge um die Deckung des weltweit rasant steigenden Energiebedarfs, während der Vorrat an fossilen Brennstoffen zur Neige geht, und die gleichzeitige Eindämmung der fortschreitenden Klima- und Umweltproblematik<sup>1</sup> führten besonders in den letzten Jahrzehnten dazu, dass sich Wissenschaftler, Politiker und Industrielle immer wieder zusammenfinden, um über Lösungen für diese Problematik nachzudenken. So gibt beispielsweise die Europäische Kommission mit der EU-Verordnung 2015/1428 vom 25. August 2015<sup>2</sup> und dem darin formulierten erweiterten Verkaufsverbot für die klassische Glühbirne einen Anstoß, nicht nur bereits vorhandene Technologien zu optimieren sondern insbesondere auch nach neuen Technologien zu suchen, welche die bestehende Energieversorgung effizienter nutzen. Die Bundesregierung in Deutschland zum Beispiel treibt eine Energiewende voran, indem sie bundesweit bis zu dem Jahr 2022 alle Kernkraftwerke abschalten und die Nutzung regenerativer Energiequellen stärken will.<sup>3</sup>

In diesem Zusammenhang sind optoelektronische Bauelemente wie Leuchtdioden und Solarzellen nicht mehr wegzudenken. Anfangs wurden für derartige Bauteile hauptsächlich anorganische Halbleiter wie Galliumverbindungen oder Silizium verwendet. Anorganische Leuchtdioden besitzen mittlerweile eine Lichtausbeute von 70 – 130 lm/W mit einer Lebensdauer von 25.000 – 50.000 h und wandeln circa 70 % der eingesetzten Energie in Licht um.<sup>4-5</sup> Damit sind Leuchtdioden ein hervorragender Ersatz für die klassische Glühbirne, die eine Lichtausbeute von nur 10 – 17 lm/W mit einer Lebensdauer von 750 – 2.500 h besitzt, wobei nur etwa 5 % der eingesetzten Energie tatsächlich in Licht umgewandelt wird und die restlichen 95 % als Wärme entweichen.<sup>4-5</sup> Die Farbtemperatur einer anorganischen Leuchtdiode wird jedoch eher als kalt empfunden und eine großflächige Beleuchtung ist mit ihnen nicht möglich. Anorganische Solarzellen auf Siliziumbasis wandeln mit einem Wirkungsgrad von 10 – 25 % die abgestrahlte Energie der Sonne direkt in elektrische Energie um.<sup>6-7</sup> Damit machen sie die wichtigste Energiequelle unseres Planeten – die von der Sonne in einer Stunde auf die Erde eingestrahlte Leistung genügt, um den Energiebedarf der gesamten Weltbevölkerung für ein Jahr zu decken – technisch nutzbar.<sup>8-9</sup> Anorganische Solarzellen-Module sind allerdings starr sowie energieaufwändig in der Herstellung, wodurch sie kostenintensiv sind und damit eine lange Amortisationszeit haben.

Um die Nachteile von optoelektronischen Bauelementen auf der Basis von anorganischen Halbleitern zu kompensieren, spielen insbesondere die organischen Halbleitermaterialien eine immer wichtigere Rolle. Die Organische Elektronik ist ein vergleichsweise junges und sehr innovatives Technologiefeld, an dem weltweit intensiv geforscht wird. Organische Halbleitermaterialien kombinieren die Eigenschaften von klassischen Halbleitern mit den Vorzügen von Kunststoffen. Das bietet den großen Vorteil, dass lösliche und mechanisch

belastbare Materialien existieren, die gleichzeitig elektrisch leitfähig sind und Licht sowohl absorbieren als auch emittieren können. Derartige Materialien ermöglichen ein breites Spektrum an viel versprechenden technischen und industriellen Anwendungen.<sup>10</sup> Organische Halbleitermaterialien bilden beispielsweise die Grundlage für organische Leuchtdioden<sup>11-18</sup>, organische Solarzellen<sup>14, 19-24</sup> und organische Feldeffekt-Transistoren<sup>25-29</sup>. Einfache und kostengünstige Beschichtungstechniken für die Produktion in großem Maßstab, wie beispielsweise Rakelstreichverfahren<sup>13-14, 27, 30-31</sup> oder Tintenstrahldruck<sup>21, 32-33</sup>, sorgten dafür, dass sich organische Halbleiter bereits heute in ihrer Verwendung als photoaktive Schicht elektronischer und optoelektronischer Bauelemente auf dem Markt etabliert haben und Produkte wie teildurchlässige Solarzellenfolien, großflächige Beleuchtungselemente und flexible Bildschirme erworben werden können.<sup>15, 33</sup> Beispiele hierfür sind in Abbildung 1 gezeigt.



**Abbildung 1:** Organische Halbleitermaterialien im Einsatz: Flexible organische Solarzelle von Heliatek (oben links; kreditiert an Heliatek<sup>34</sup>), hauchdünner, flexibler Youm-Bildschirm von Samsung basierend auf organischen Leuchtdioden (oben rechts; kreditiert an James Martin / CNET<sup>35</sup>) und Glasfassade des Swiss Tech Convention Centers in Lausanne, beschichtet mit verschiedenfarbigen, teildurchlässigen organischen Solarzellen (unten; kreditiert an Swiss Tech Convention Center ©RDR / Fernando Guerra<sup>36</sup>).

Besonders in dem Bereich der organischen Leuchtdioden (OLED) und der organischen Photovoltaik wurden in den letzten zehn Jahren große Fortschritte erzielt, wodurch Effizienzen und Wirkungsgrade um ein Vielfaches gesteigert werden konnten: Die effizienteste OLED besitzt momentan eine Lichtausbeute von 139 lm/W mit einer Lebensdauer von 55.000 h.<sup>37</sup> Sie emittiert auf einer Fläche von 15 cm<sup>2</sup> in einem warmen Weißton. Im Gegensatz zu anorganischen Leuchtdioden sind OLEDs nämlich Flächenstrahler, die in jeder beliebigen Farbe leuchten können, insbesondere auch in warmen Weißtönen.<sup>5</sup> Die effizienteste organische Solarzelle (OSZ) besitzt derzeit einen Wirkungsgrad von 13,2 %

und der Wirkungsgrad bei bis zu 50 % Transparenz beträgt mehr als 6 %.<sup>34</sup> Berücksichtigt man das hervorragende Schwachlichtverhalten und die Effizienzsteigerung bei steigender Temperatur im Gegensatz zu anorganischen Solarzellen, dann sammelt die Rekord-OSZ pro Jahr bereits ebenso viel Energie ein wie eine klassische Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 14 – 15 %.<sup>34</sup> OLEDs und OSZs können – anders als anorganische Bauelemente – als dünne, flächige Schicht auf flexible Substrate wie Kunststofffolien oder durchsichtige Träger wie Glas aufgebracht werden. Das eröffnet neue Anwendungsmöglichkeiten, wie beispielsweise flexible Bildschirme oder Fensterscheiben, die tagsüber Licht durchlassen und nachts zur Lampe werden, beziehungsweise in unterschiedlichen Farben leuchtende Tapeten. OSZs auf Glasfassaden erweitern die Energiegewinnung durch herkömmliche Photovoltaik-Technologien, für die Glasflächen ein bisher ungenutztes Potenzial darstellen.

In der Industrie war das Screening bisher ein typisches Testverfahren für die Verbesserung der Effizienz von optoelektronischen Bauelementen. Um die Funktionsweise von organischen Bauteilen weiter zu optimieren ist es allerdings notwendig, die grundlegenden physikalischen Prozesse und Phänomene in der funktionalen Schicht und damit in den organischen Halbleitermaterialien detaillierter zu untersuchen und letztendlich besser zu verstehen. Es hat sich gezeigt, dass die Güte des Transports und die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination oder Dissoziation von Ladungsträgern sensibel von der Delokalisierung angeregter Zustände und somit von der strukturellen Ordnung innerhalb der organischen Materialien abhängen.<sup>38-42</sup> Die optoelektronischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien werden stark dadurch bestimmt, wie die physikalische Konformation des Rückgrats aussieht und in welcher Art und Weise sich Polymerketten oder Moleküle in einem Film anordnen und zusammenpacken.<sup>43-60</sup> Bei dem Filmbildungsprozess bestimmt die Aggregation des elektronen-gebenden Donator-Materials in den meisten Fällen die Anlagerung des elektronen-aufnehmenden Akzeptor-Materials und ist daher wesentlich für die resultierende Film-Morphologie verantwortlich und somit für die Eigenschaften und die Funktionsweise von optoelektronischen Bauelementen.<sup>61-62</sup> Somit ist die Morphologie der organischen Halbleiterschicht und damit insbesondere die Aggregation von  $\pi$ -konjugierten Polymeren oder Molekülen, die als Donator-Materialien dienen, ein entscheidender Faktor für die Leistung von organischen optoelektronischen Bauelementen.<sup>44</sup>

Die vorliegende Doktorarbeit beschäftigt sich daher mit der Frage, wie die Aggregation von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien sowohl deren optoelektronische als auch morphologische Eigenschaften beeinflusst. Aggregation bedeutet hierbei die Bildung von Domänen mit geordneten, wechselwirkenden Chromophoren. Veränderungen in der Konformation von organischen Halbleitermaterialien ändern deren elektronische Eigenschaften und damit auch die zugehörigen optischen Eigenschaften. Folglich können verschiedene Ordnungszustände spektral voneinander unterschieden werden, wodurch die vergleichsweise unkomplizierte und dennoch effektive Absorptions- und Photolumineszenzspektroskopie eine attraktive Methode darstellt, um Aggregationsphänomene experimentell zu untersuchen. Die Spektroskopie ist die primäre experimentelle Analyse-methode dieser

Promotion. Aufschlüsse über die Morphologie ergeben sich auch aus der optischen Mikroskopie sowie aus der Rasterkraft- und Elektronenmikroskopie. Die experimentellen Methoden werden stellenweise durch theoretische Studien wie Berechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie oder Molekuldynamik-Simulationen ergänzt. Daraus ergeben sich detaillierte Informationen über Ordnungsprozesse, die Morphologie sowie über die Natur der angeregten Zustände des untersuchten Materials. Bei einer Vielzahl verschiedener konjugierter Polymere lassen sich Aggregationsprozesse in Lösung beispielsweise durch die Erniedrigung der Lösungsmittelqualität herbeizuführen, die durch eine Absenkung der Temperatur systematisch erreicht werden kann.<sup>47, 55, 58, 63-64</sup> Zu der Herstellung von dünnen Filmen aus einer Probenlösung dient die häufig verwendete Methode namens „Spincoating“: Ein Substrat wird mit der Probenlösung benetzt und in Rotation versetzt, wodurch überschüssiges Material wegschleudert und das Lösungsmittel verdampft. Währenddessen erhöht sich die Konzentration des gelösten Materials, wodurch eine Aggregation induziert werden kann.

Als organische Halbleiter dienen in dieser Doktorarbeit sowohl vier Polymere als auch zwei Moleküle, die als Donator-Materialien in organischen Bauteilen eine Anwendung finden. Die zentrale Frage dieser Promotion ist, wie sich die Variation von Parametern wie Temperatur, Lösungskonzentration, Lösungsmittel und die Zugabe eines hochsiedenden Lösungsmitteladditivs auf den Aggregationsprozess dieser Materialien und somit auf deren optoelektronische und morphologische Eigenschaften in drei Szenarien auswirkt: In der Lösung, bei der Filmbildung und in dem metastabilen Film. Das Ziel ist dabei (i) zu klären, wie Ordnung beziehungsweise Unordnung kontrolliert erzeugt werden kann, beziehungsweise zu welchem Grad sich  $\pi$ -konjugierte Halbleiter aggregieren lassen, (ii) das Aggregationsverhalten dieser Materialien genauer zu verstehen und zu verallgemeinern (iii) und Wissen darüber zu erlangen, wie die Chromophore der verschiedenen strukturellen Phasen elektronisch miteinander wechselwirken.

Die erzielten Erkenntnisse dieser Arbeit geben ein erweitertes Verständnis dafür, wie die Aggregation von  $\pi$ -konjugierten Polymeren und Molekülen sowohl deren optoelektronische als auch morphologische Eigenschaften beeinflusst. Das hilft dabei, die grundlegenden physikalischen Prozesse in organischen Halbleitermaterialien besser zu verstehen. Die Erkenntnisse sind damit ein hilfreicher Schritt für eine zukünftige bewusste und gezielte Optimierung der Funktionsweise von organischen optoelektronischen Bauelementen.

In den folgenden Unterabschnitten werden die in dieser Doktorarbeit benötigten theoretischen Grundlagen präsentiert. Das Kapitel 2.2 befasst sich mit dem physikalischen Ursprung der optoelektronischen Eigenschaften von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien und dem Einfluss von wechselwirkenden Komponenten. Das Kapitel 2.3 geht kurz auf die Morphologie ein. Eine detaillierte Beschreibung der Theorie findet sich in der zitierten Fachliteratur.

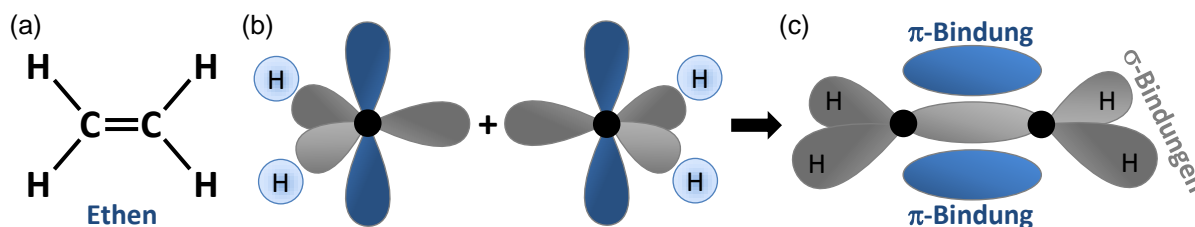


## 2.2. Optoelektronische Eigenschaften von organischen Halbleitern

### Ursache der halbleitenden Eigenschaften organischer Materialien

Organische Halbleiter werden in drei Klassen eingeteilt: Konjugierte Moleküle, konjugierte Polymere und Molekulkristalle. Moleküle sind Monomere und Polymere bestehen aus einer kettenartigen Aneinanderreihung vieler Monomere. Molekulkristalle sind in einer Kristallstruktur regelmäßig angeordnete organische Moleküle, wie beispielsweise Pentacen, und ähneln in ihren Eigenschaften am ehesten den anorganischen Halbleitern. Bei organischen Materialien bedeutet der Begriff „organisch“, dass sie aus Kohlenwasserstoff-Verbindungen mit einem geringen Anteil an Heteroatomen bestehen, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Konjugierte organische Moleküle und Polymere werden durch die Alternierung von Einfach- und Doppel- beziehungsweise Dreifach-Bindungen charakterisiert, über die sich ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem erstreckt. Aus dem Letzteren resultieren die halbleitenden Eigenschaften von organischen Materialien.

Die Art und Weise wie Elektronen über Atomorbitale verteilt sind, wird als eine Konfiguration bezeichnet. Die Konfiguration von Kohlenstoff, der sechs Elektronen besitzt, lautet  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ . Wenn Kohlenstoff nicht in seiner elementaren atomaren Form vorliegt, sondern sich Bindungspartner wie ein weiterer Kohlenstoff oder Wasserstoff in der Nähe befinden, entstehen aus einer Linearkombination der 2s- mit den 2p-Orbitalen sogenannte Hybridorbitale. Entsprechend der Anzahl  $x$  der beteiligten p-Orbitale nennt man dies  $sp^x$ -Hybridisierung. Die Anzahl an Hybridorbitalen und verbleibenden p-Orbitalen in einem Kohlenstoffatom bestimmt die Anzahl an möglichen Bindungen (Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen), denn jedes der Hybridorbitale enthält ein Elektron, das eine kovalente  $\sigma$ -Bindung eingeht. Die  $\sigma$ -Bindungen halten das Molekül zusammen und führen zu einer starken Aufspaltung der  $\sigma$ -Orbitale in bindende  $\sigma$ - und antibindende  $\sigma^*$ -Orbitale. Die nicht hybridisierten p-Orbitale überlappen und bilden ein bindendes  $\pi$ - und ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital. Dies ist als Beispiel in Abbildung 2 für Ethen dargestellt.<sup>38, 65</sup>



**Abbildung 2:** Chemische Struktur (a) und schematische Darstellung der Elektronendichte der Atomorbitale (b) und Molekülorbitale (c) von Ethen. Die zwei  $sp^2$ -Hybridorbitale (grau) gehen  $\sigma$ -Bindungen ein und die nicht hybridisierten p-Atomorbitale (blau) bilden  $\pi$ -Molekülorbitale.<sup>38, 66</sup>

Im Gegensatz zu den  $\sigma$ -Bindungen tragen die  $\pi$ -Bindungen nur wenig zu den anziehenden Kräften zwischen den Kernen bei, da deren weniger überlappende Elektronendichte weiter

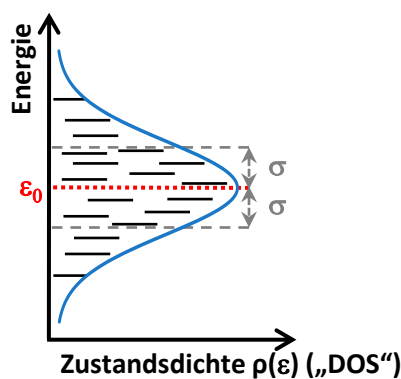
von der internuklearen Achse entfernt ist. Als Konsequenz sind  $\pi$ - und  $\pi^*$ -Orbitale energetisch weniger stark aufgespalten als  $\sigma$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale. Daher ist typischerweise das höchste besetzte Molekülorbital („HOMO“ = highest occupied molecular orbital) ein  $\pi$ -Orbital und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital („LUMO“ = lowest unoccupied molecular orbital) ein  $\pi^*$ -Orbital. In konjugierten organischen Molekülen oder Polymeren delokalisieren die  $\pi$ -Orbitale über mehrere Einheiten hinweg, wodurch ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem entsteht, das Ladungen leiten kann. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO besitzt für organische Halbleiter typischerweise einen Wert zwischen etwa 1,5 eV und 3,5 eV.<sup>67</sup> Wegen der Existenz dieser Energielücke werden konjugierte organische Moleküle als Halbleiter klassifiziert. In einem vereinfachten Bild findet die Absorption oder Emission von Licht durch den Übergang eines Elektrons zwischen HOMO und LUMO statt. Große  $\pi$ -Orbitale, die sich über mehrere Kohlenstoffatome erstrecken, ermöglichen elektronische Übergänge zwischen HOMO und LUMO als  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge in dem sichtbaren Spektralbereich. Und genau diese Eigenschaften ermöglichen es,  $\pi$ -konjugierte Materialien für optoelektronische Bauelemente wie beispielsweise Solarzellen oder Leuchtdioden einzusetzen.<sup>38, 65, 68-69</sup>

### Unordnung in konjugierten organischen Materialien

Bei einer idealisierten, unendlich langen und perfekten Polymerkette in einer kristallinen Umgebung würde die elektronische Wellenfunktion über das gesamte Polymer delokalisieren. In realen Systemen wird jedoch die Delokalisierung des  $\pi$ -Orbitals entlang einer Polymerkette oder eines Moleküls von topologischen Defekten, wie beispielsweise geometrische Knicke oder chemische Defekte, unterbrochen und durch konformelle Unordnung und Schwankungen der Polarisierung der Umgebung beeinflusst. Dadurch erstreckt sich eine elektronische Kopplung nur über mehrere (Monomer-)Einheiten, die als Chromophor bezeichnet werden. Die Länge über die sich die elektronische Wellenfunktion ausdehnt, wird Konjugationslänge genannt. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO verkleinert sich mit zunehmender Konjugationslänge. Die Unordnung, die von statistischer Natur ist, äußert sich in einer Gaußverteilung der Energiewerte  $\varepsilon$  der individuellen HOMO- und LUMO-Niveaus und führt zu einer inhomogenen Verbreiterung der Zustandsdichte  $\rho(\varepsilon)$  („DOS“ = density of states; Abbildung 3):

$$\rho(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{2\sigma^2}\right). \quad (1)$$

Die Zustandsdichte  $\rho(\varepsilon)$  ist um den Energiemittelwert  $\varepsilon_0$  mit maximaler Zustandsdichte zentriert und deren Breite  $\sigma$  korreliert mit der Halbwertsbreite („FWHM“) über  $\text{FWHM} = 2,354 \cdot \sigma$ . Durch die inhomogene Verbreiterung der Zustandsdichte werden auch die optischen Spektren verbreitert, worauf später in diesem Kapitel eingegangen wird.<sup>69</sup>



**Abbildung 3:** Veranschaulichung der aus struktureller Unordnung resultierenden verschiedenen Energieniveaus eines Ensembles von Chromophoren, die zu einer gaußförmigen Zustandsdichte  $\rho(\varepsilon)$  („DOS“) führt.  $\varepsilon_0$  ist der Energiemittelwert mit maximaler Zustandsdichte und  $\sigma$  die Breite der DOS.

### Franck-Condon-Prinzip und optische Übergänge

Die Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{total}}$  eines molekularen Zustands kann als Produkt der elektronischen Wellenfunktion  $\Psi_{\text{el}}$ , der Spin-Wellenfunktion  $\Psi_{\text{spin}}$  und der Schwingungs-Wellenfunktion  $\Psi_{\text{vib}}$  (englisch „vibrational“),

$$\Psi_{\text{total}} = \Psi_{\text{el}} \Psi_{\text{spin}} \Psi_{\text{vib}}, \quad (2)$$

genähert werden, solange zwischen den einzelnen Komponenten keine signifikante Wechselwirkung besteht. Das Betragsquadrat der Wellenfunktionen gibt die Wahrscheinlichkeit dafür an, die Elektronen, ihre Spins und die Kerne an einem bestimmten Punkt im Raum zu finden. Hinsichtlich der elektronischen und nuklearen Wellenfunktionen ist diese Näherung in vielen Fällen gewährleistet, da sich die Elektronen wegen dem großen Massenunterschied schneller bewegen als die Kerne. Dies gilt beispielsweise für den Prozess der Lichtabsorption und -emission, bei der ein elektronischer Übergang (im Fall der Fluoreszenz) auf einer Zeitskala von etwa  $10^{-15}$  s stattfindet, während sich die Kerne auf einer Zeitskala von circa  $10^{-13}$  s viel langsamer bewegen. Die Näherung der Gesamtwellenfunktion  $\Psi_{\text{total}}$  als Produktwellenfunktion der einzelnen Anteile wird als Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und das zugrunde liegende Phänomen als Franck-Condon-Prinzip.

Bei der Absorption und Emission von Licht findet ein Übergang zwischen dem Anfangszustand  $\Psi_i$  (i = initial) und dem Endzustand  $\Psi_f$  (f = final) mit einer Übergangsrate  $k_{if}$  statt, die nach Fermis goldener Regel durch

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \hat{H} | \Psi_i \rangle|^2 \rho \quad (3)$$

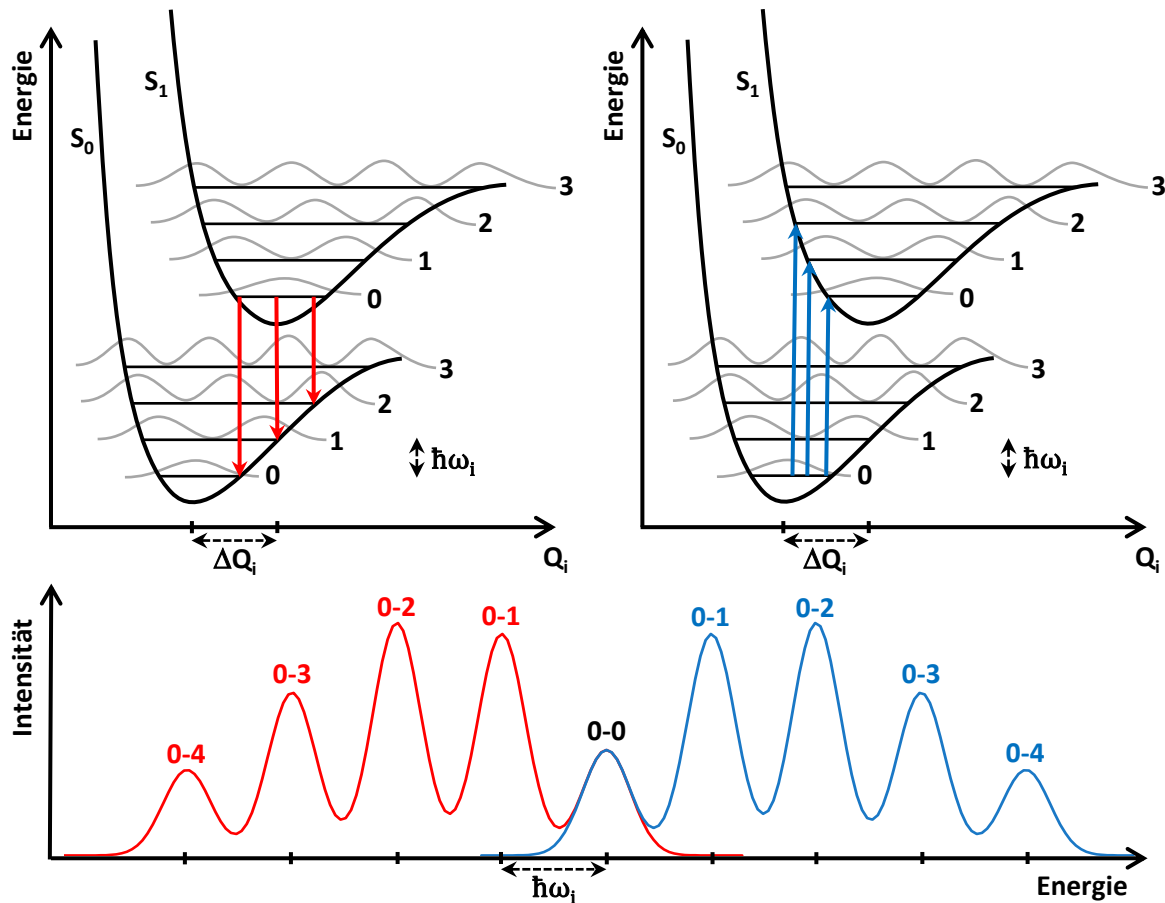
beschrieben wird, wobei  $\rho$  die Dichte der Endzustände ist und  $\hat{H} = e\hat{r}$  der Dipoloperator als Hamilton-Operator. Mit den obigen Annahmen wirkt der Dipoloperator nur auf die elektronische Wellenfunktion und es gilt

$$k_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \rho |\langle \Psi_{el,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle|^2 |\langle \Psi_{spin,f} | \Psi_{spin,i} \rangle|^2. \quad (4)$$

Der Faktor  $|\langle \Psi_{el,f} | e\hat{r} | \Psi_{el,i} \rangle|^2$  beschreibt das Übergangsdipolmoment. Die Rate des elektronischen Übergangs, und damit die Gesamtintensität des resultierenden Absorptions- oder Emissionssignals, hängt von dem räumlichen Überlapp zwischen den Wellenfunktionen des Anfangs- und Endzustands ab. Die Schwingungszustände  $\Psi_{vib}$  der Kerne koppeln durch das Franck-Condon-Überlappintegral  $\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle$  mit den elektronischen Übergängen, wodurch Schwingungszustände die elektronischen Zustände überlagern und damit die spektrale Form der Absorption oder Emission bestimmen. Der Wert des Integrals  $\langle \Psi_{spin,f} | \Psi_{spin,i} \rangle$  ist 0 oder 1, je nachdem ob der Übergang spin-erlaubt ist oder nicht.<sup>38, 70-72</sup>

Abbildung 4 veranschaulicht die optischen Übergänge bei der Absorption und Emission nach dem Franck-Condon-Prinzip. Die potenzielle-Energie-Kurven als Funktion der Gleichgewichts- oder Konfigurationskoordinate  $Q$  werden in ihrer funktionalen Form als Morse-Potenzial angenähert. Die Energien der Schwingungsquanten einer Schwingungsmode  $i$  werden als horizontale Linien in dem potenzielle-Energie-Diagramm angedeutet und sind mit  $m = 0, 1, 2, 3, \dots$  nummeriert. Deren energetische Distanz ist in der harmonischen Näherung konstant und beträgt die Schwingungsenergie  $\hbar\omega_i$ . Wenn ein Lichtquant (Photon) absorbiert wird, wechselt das Molekül oder Chromophor von dem 0-ten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands  $S_0$  auf das  $m$ -te Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustands  $S_1$ . Im Vergleich zu dem Grundzustand ist die potenzielle-Energie—Kurve in dem angeregten Zustand häufig um  $\Delta Q$  entlang der Konfigurationskoordinate verschoben. Die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Lichtwelle verändert die Elektronenverteilung, wohingegen die Atomkerne zu schwer sind, um auf das schnell schwingende elektromagnetische Feld der Lichtwelle zu reagieren. Daher kann der Übergang in dem potenzielle-Energie—Diagramm als vertikale Linie eingezeichnet werden. Wenn die Absorption auf ein höheres als das 0-te Schwingungsniveau des angeregten Zustands erfolgt, verliert das Molekül oder Chromophor seine Schwingungsenergie durch innere Konversion – das geschieht über die Emission eines Schwingungsquants (Phonon) mit der Energie  $\hbar\omega_i$  – und kehrt auf das 0-te Schwingungsniveau von  $S_1$  zurück. Von diesem niedrigsten Schwingungsniveau aus findet durch die Emission eines Photons ein Übergang in das  $m$ -te Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands  $S_0$  statt. Durch die vorherige Emission von Phononen liegt die Emission bei niedrigeren Energien als die Absorption.

Das Absorptions- und Emissionsspektrum setzen sich aus den äquidistanten optischen Übergängen zwischen den Schwingungsniveaus des elektronischen Grund- und angeregten Zustands des Moleküls oder Chromophors zusammen. Der Franck-Condon-Faktor  $|\langle \Psi_{vib,f} | \Psi_{vib,i} \rangle|^2$  liefert die Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität  $I_{0-m}$  für den Übergang von dem 0-ten Schwingungsniveau des elektronischen Grundzustands  $S_0$  auf das



**Abbildung 4:** Oben: Vereinfachte potentielle-Energie-Kurven (für eine Schwingungsmode) als Funktion der Konfigurationskoordinate  $Q$ , mit den zugehörigen Schwingungsniveaus, die mit Schwingungsquantenzahlen nummeriert sind und einen Abstand von  $\hbar\omega_i$  haben. Zusätzlich sind die Funktionen der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten (graue Linien) eingezeichnet. Optische Übergänge zwischen dem elektronischen Grundzustand  $S_0$  und dem angeregten Zustand  $S_1$  sind für die Photolumineszenz (links) und für die Absorption (rechts) gezeigt. Unten: Beispielhafte spiegelsymmetrische Form des Photolumineszenz- (rote Linie) und Absorptionsspektrums (blaue Linie), die aus den optischen Übergängen und dem Überlapp der Schwingungswellenfunktionen nach dem Franck-Condon-Prinzip resultiert. Abbildung nach Referenzen <sup>38, 69, 73</sup>.

$m$ -te Schwingungsniveau des angeregten elektronischen Zustands  $S_1$ . Dies ist für die Absorption ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) und entsprechend anders herum auch für die Emission ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) gültig. In der Annahme von harmonischen Oszillatoren und unter der Berücksichtigung von mehreren Schwingungsmoden  $i$  gilt

$$I_{0-m_i} = \frac{S_i^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i}, \quad (5)$$

$$\text{mit } S_i = \frac{M_i \omega_{m_i}}{2\hbar} (\Delta Q_i)^2, \quad (6)$$

wobei  $S_i$  als Huang-Rhys-Parameter bezeichnet wird und ein Maß für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung darstellt, da er mit der Änderung in der Konfigurationskoordinate  $\Delta Q_i$  verknüpft ist.  $M_i$  ist die reduzierte Masse und  $\omega_{m_i}$  die Winkelfrequenz. Die Superposition von verschiedenen optischen Übergängen auf verschiedene Schwingungsniveaus von unterschiedlichen Schwingungsmoden wird als Franck-Condon-Progression bezeichnet.<sup>38, 70, 74-75</sup>

Im Gegensatz zu dem obigen Modell sind in realen Systemen die Absorptions- und Emissionsspektren nicht spiegelsymmetrisch und deren Übergangslinien sind nicht schmal, sondern verbreitert. Wie bereits im vorherigen Unterkapitel erklärt, führen die strukturelle Unordnung und geometrische Relaxationen von konjugierten Polymeren zu verschiedenen Energien innerhalb der Zustandsdichte, die unterschiedlichen Konjugationslängen zugeordnet werden können. Weil die Grundzustandsabsorption von verschiedenen Teilen des Polymers in die gesamte Zustandsdichte erfolgt, ist die Absorption eine Superposition aus unterschiedlichen, strukturierten Absorptionsspektren, die sich zu einem breiten, unstrukturierten Absorptionsspektrum zusammenfügen. Vor der Emission relaxiert ein angeregter Zustand in den unteren Bereich der Zustandsdichte, zu Zuständen mit geringerer Energie, die den langen, konjugierten Segmenten des Polymers entsprechen. Der Übergang von diesen Zuständen aus zurück in den Grundzustand führt zu einem strukturierten Emissionsspektrum. Bei Molekülen oder Polymeren mit einer geringen Verteilung von Konjugationslängen verschwindet die Symmetrie zwischen dem Absorptions- und Emissionsspektrum zunehmend mit größeren torsionellen Freiheitsgraden. Der Grund dafür ist das unharmonische Potenzial der Ring-Torsionsschwingungen. Die Gleichgewichtsgeometrie der konjugierten Halbleiter ist in dem Grundzustand häufig nicht planar, während das Molekül oder Polymer in dem angeregten Zustand planarisiert und bei der Emission zu einer ausgeprägten vibronischen Struktur führt.<sup>10, 76-77</sup>

Die gemessenen optischen Absorptions- und Photolumineszenzspektren können mithilfe einer Franck-Condon-Analyse nachgebildet werden. Um die Verbreiterung der Übergangslinien zu berücksichtigen, werden die vibronischen Intensitäten mit einer Funktion  $\Gamma$  für die Linienform multipliziert, die für die typische inhomogene Verbreiterung eine Gaußsche Verteilungsfunktion ist, für die

$$\Gamma = \exp\left(-\frac{(\hbar\omega)^2}{2\sigma}\right) \quad (7)$$

gilt. Außerdem muss man den Einfluss der Photonen-Zustandsdichte des umgebenden Mediums des Emitters auf die Emissionsrate berücksichtigen. Das wird über den Term  $n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega$  realisiert, bei dem  $n(\hbar\omega)$  der Brechungsindex bei der Photonenenergie  $\hbar\omega$  ist. Mit der Anzahl an Schwingungsniveaus  $m_i$  für verschiedene Schwingungen mit den Energien  $\hbar\omega_{m_i}$ , der Energie für den 0-0 Übergang  $\hbar\omega_0$  und mit der Delta-Funktion  $\delta$ , dienen für die Modellierung des Photolumineszenzspektrums  $I_{PL}(\hbar\omega)$  und des Absorptionsspektrums  $I_{Abs}(\hbar\omega)$  von organischen Materialien die folgenden Funktionen:<sup>38, 70, 78-79</sup>

$$I_{\text{Abs}}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega] \cdot \sum_{m_i} \prod_i \frac{S_i^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i} \cdot \Gamma \cdot \delta\left(\hbar\omega - \left(\hbar\omega_0 + \sum_i m_i \hbar\omega_{m_i}\right)\right), \quad (8)$$

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega]^3 \cdot \sum_{m_i} \prod_i \frac{S_i^{m_i}}{m_i!} e^{-S_i} \cdot \Gamma \cdot \delta\left(\hbar\omega - \left(\hbar\omega_0 - \sum_i m_i \hbar\omega_{m_i}\right)\right). \quad (9)$$

Diese Art von Franck-Condon-Analyse wurde als einfache Methode erfolgreich auf eine Vielzahl von organischen Materialien angewandt, um an erweiterte Informationen über ein gemessenes Absorptions- oder Photolumineszenzspektrum zu gelangen.<sup>41, 80-85</sup> Die Anwendbarkeit der Franck-Condon-Analyse mithilfe der Gleichungen 8 und 9, für die Modellierung von optischen Spektren, ist allerdings auf den Fall von nicht-wechselwirkenden einzelnen Emitttern beschränkt. Wenn eine elektronische Kopplung zwischen den Molekülen oder Polymerketten besteht, führt diese zu signifikanten Veränderungen in den optischen Eigenschaften und damit in den optischen Spektren. Auf diese Veränderungen gehen die nächsten Unterkapitel ein. Zu der Modellierung von optischen Spektren unter Berücksichtigung von intermolekularen Wechselwirkungen, dienen erweiterte Modelle und modifizierte Gleichungen für eine Franck-Condon-Analyse, wie weiter unten in diesem Kapitel gezeigt wird.

### Einfluss von intermolekularer Kopplung auf optische Eigenschaften

Die Aggregation von konjugierten organischen Materialien aufgrund von anziehenden intermolekularen Wechselwirkungen ist auf dem Gebiet der organischen Halbleiter ein wohl-bekanntes Phänomen.<sup>41, 47, 58, 63-64, 79, 86-91</sup> In einem aggregierten System verschieben sich die Energieniveaus des Grundzustands und des angeregten Zustands im Vergleich zu der Gasphase und die Energieniveaus des angeregten Zustands können aufspalten. Dadurch ergeben sich diverse Möglichkeiten für die optischen Übergänge. Im Folgenden wird das einfache Modell von Kasha herangezogen, in dem durch die starke Wechselwirkung von zwei identischen Molekülen  $M_1$  und  $M_2$  ein Zwei-Teilchen-System ( $M_1M_2$ ) entsteht, das Dimer genannt wird.<sup>92-93</sup> Anhand des Modells von Kasha und mithilfe von Abbildung 5 geht dieses Unterkapitel genauer auf die aus der Wechselwirkung resultierenden Effekte ein.

Der Grundzustand des Dimers wird durch den Hamilton-Operator

$$H = H_1 + H_2 + V_{12} \quad (10)$$

beschrieben, wobei  $H_1$  und  $H_2$  die Hamilton-Operatoren der beiden isolierten Moleküle sind und  $V_{12}$  ein intermolekulares Störpotenzial ist. Die zwei benachbarten Moleküle haben in dem Grundzustand die zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen  $\Psi_1$  und  $\Psi_2$ . Der Einfachheit halber werden die Schwingungs- und Spinwellenfunktionen vernachlässigt und nur ein kleiner intermolekularer Wellenfunktionsüberlapp angenommen. Die Gesamtwellen-

funktion des Grundzustands  $\Psi_G$  wird dann als Produkt der Wellenfunktionen beider Moleküle angenähert:

$$\Psi_G = \Psi_1 \Psi_2 . \quad (11)$$

Die Grundzustandsenergie des Dimers ergibt sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung zu

$$E_G = \langle \Psi_1 \Psi_2 | H_1 + H_2 + V_{12} | \Psi_1 \Psi_2 \rangle = E_1 + E_2 + D , \quad (12)$$

mit den Grundzustandsenergien  $E_1$  und  $E_2$  der beiden Moleküle und der Polarisationsenergie  $D$ , die der van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie entspricht.  $D$  hat einen negativen Wert und erniedrigt somit die Grundzustandsenergie des Dimers im Vergleich zu den einzelnen Molekülen in der Gasphase. Aus diesem Grund wird ein Ensemble an Molekülen kondensieren, um eine Flüssigkeit oder einen Festkörper zu formen, anstatt in der Gasphase zu verweilen.

In dem angeregten Zustand macht es bei zwei identischen Molekülen keinen Unterschied, welches der beiden Moleküle angeregt wurde. Dadurch kann die Kopplung der beiden Moleküle entweder symmetrisch oder antisymmetrisch sein und die Gesamtwellenfunktion des angeregten Zustands  $\Psi_A$  ist eine Linearkombination der beiden Situationen:

$$\Psi_{A\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi_1^* \Psi_2 \pm \Psi_1 \Psi_2^*) . \quad (13)$$

Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit den Wellenfunktionen aus Gleichung 13 und dem Hamilton-Operator aus Gleichung 10 liefert die Energien der angeregten Dimer-Zustände

$$E_{A\pm} = E_1^* + E_2 + D' \pm \beta , \quad (14)$$

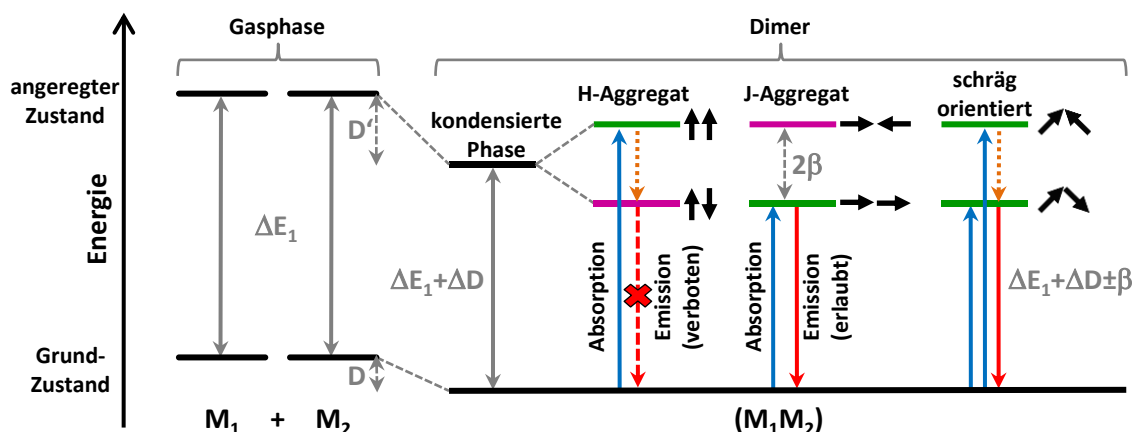
mit der Energie  $E_1^*$  des Moleküls  $M_1$  in dem angeregten Zustand und der Energie  $E_2$  des Moleküls  $M_2$  in dem Grundzustand (oder auch anders herum).  $D'$  hat analog zu  $D$  aus Gleichung 12 einen negativen Wert und ist die Energie für die van-der-Waals-Wechselwirkung (Polarisationsenergie) zwischen dem einen Molekül in dem angeregten und dem anderen Molekül in dem Grundzustand. Typischerweise gilt  $|D'| > |D|$ .  $\beta$  ist die Resonanzwechselwirkungsenergie zwischen den beiden Molekülen und bestimmt die Aufspaltung der Energien der angeregten Zustände  $E_{A+}$  und  $E_{A-}$ .

Mit der Anregungsenergie  $\Delta E_1 = E_1^* - E_1$  eines einzelnen Moleküls und mit der Differenz zwischen den Polarisationsenergien  $\Delta D = D' - D$  folgt für die Übergangsenergie zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand des Systems

$$\Delta E_{\text{total}} = \Delta E_1 + \Delta D \pm \beta . \quad (15)$$

Damit besitzt das Dimer aufgrund seiner Wechselwirkung zwei Energieniveaus in dem angeregten Zustand, die energetisch durch  $2\beta$  getrennt sind.<sup>38</sup>





**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Verschiebung und Aufspaltung von Energieniveaus, wenn zwei identische Moleküle  $M_1$  und  $M_2$  aus der Gasphase elektronisch koppeln und ein Dimer ( $M_1M_2$ ) bilden. Mögliche optische Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand sind durch graue Pfeile mit zugehöriger Energie angedeutet, wobei in dem Fall des gekoppelten Paares explizit die Absorption blau und die Emission rot markiert ist. Nichtstrahlende Übergänge zwischen den angeregten Dimerzuständen durch innere Konversion sind orange markiert. Die schwarzen Pfeile markieren die zugehörige relative Orientierung der Übergangsdipole des angeregten Zustands.<sup>55-56</sup>

Die Stärke der elektronischen Übergänge in dem Dimer hängt von dem Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}_{\pm}$  des Dimers ab, das aus der Vektoraddition der Übergangsdipolmomente  $\vec{\mu}_1$  und  $\vec{\mu}_2$  der einzelnen Moleküle resultiert:

$$\vec{\mu}_{\pm} = \langle \Psi_G | e\vec{r} | \Psi_{A\pm} \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{\mu}_1 \pm \vec{\mu}_2). \quad (16)$$

Abhängig von der relativen Orientierung der beiden Moleküle und deren Übergangsdipole existieren unterschiedliche Szenarien für die Oszillatorenstärke der optischen Übergänge zwischen dem Grundzustand und den beiden angeregten Zuständen des Dimers. Auf drei Grenzfälle wird im Folgenden kurz eingegangen: Das H-Aggregat, das J-Aggregat und die schräge Orientierung der beiden Moleküle in dem Dimer.

**Fall 1:** Die beiden Moleküle stapeln in einer koplanaren und parallelen Art. Die Übergangsdipolmomente für den höherenergetischen angeregten Zustand  $E_{A+}$  sind parallel ausgerichtet und addieren sich zu einem Gesamtbetrag von  $2\mu$ . Hingegen führt die antiparallele Anordnung in dem niederenergetischeren angeregten Zustand  $E_{A-}$  zu einem Gesamtbetrag von 0. Entsprechend Gleichung 4 kann die Absorption nur nach  $E_{A+}$  stattfinden, wodurch das Absorptionsspektrum relativ zu der Absorption des Monomers hin zu höheren Energien („hypsochrom“) verschoben ist. Wegen der hypsochromen Verschiebung des Absorptionsspektrums wird diese Art von Aggregaten als H-Aggregat bezeichnet. Nach der Absorption relaxiert die Anregungsenergie durch innere Konversion immer in den energetisch niedrigsten angeregten Zustand, in diesem Fall  $E_{A-}$ . Weil der Übergang von  $E_{A-}$  in den Grundzustand des Dimers keine Oszillatorenstärke trägt, findet die Relaxation von dem angeregten Zustand in den Grundzustand nichtstrahlend statt, weswegen bei einem idealen

H-Aggregat ohne thermische Einflüsse keine Emission erwartet wird. In realen Systemen führen jedoch oft kleine strukturelle Abweichungen in der Orientierung und Temperatureffekte zu einer schwachen Emission. Letztere findet in diesem Fall bei einer niedrigeren Energie statt als die Emission des Monomers. Die Differenz der Energieniveaus von Absorption und Emission führt dabei zu einer scheinbar vergrößerten Stokes-Verschiebung.

*Fall 2:* Die beiden Moleküle sind auf eine sequentielle, kolineare und parallele Weise ausgerichtet. Die Übergangsdipolmomente für den höherenergetischen angeregten Zustand  $E_{A+}$  sind antiparallel ausgerichtet und addieren sich zu einem Gesamtbetrag von 0, wohingegen die parallele Anordnung in dem niederenergetischeren angeregten Zustand  $E_{A-}$  zu einem Gesamtbetrag von  $2\mu$  führt. Entsprechend Gleichung 4 kann die Absorption nur nach  $E_{A-}$  stattfinden, wodurch das Absorptions- und Emissionsspektrum relativ zu der Absorption und Emission des Monomers hin zu niedrigeren Energien („bathochrom“) verschoben sind. Weil die Absorption und die Emission zwischen den gleichen Energieniveaus stattfinden, ergibt sich eine kleine Stokes-Verschiebung. Diese Art von Aggregaten wird nach ihren unabhängigen Entdeckern Scheibe und Jelley als Scheibe- oder J-Aggregat bezeichnet.<sup>94-95</sup>

*Fall 3:* Die Orientierung der Übergangsdipolmomente der beiden Moleküle ist willkürlich und damit schräg. Dieser Fall tritt häufig bei  $\pi$ -gebundenen Chromophoren auf. Da sowohl der höherenergetische als auch der niederenergetischere angeregte Zustand ein Übergangsdipolmoment mit einem Betrag von mehr als 0 haben und damit der Übergang zwischen dem Grundzustand und den angeregten Zuständen einen gewissen Anteil an Oszillatorenstärke tragen, spaltet das Absorptionsspektrum in ein Duplett auf. Die Emission findet nach eventueller innerer Konversion von dem energetisch niedrigeren angeregten Dimerzustand aus auf den Grundzustand statt.<sup>38</sup>

### Exzitonen-Band in einem idealisierten, perfekt geordneten organischen Kristall

Die optischen Anregungen in einem idealisierten organischen Molekulkristall können am einfachsten beschrieben werden, wenn das Modell von zwei wechselwirkenden Molekülen auf eine große Anzahl  $N$  an perfekt angeordneten Molekülen  $i$  mit dem Abstand  $a$  erweitert wird, die durch eine elektrostatische Wechselwirkung  $V_{ij}$  gekoppelt sind. Hierbei werden die Dipolmomente der einzelnen Moleküle als Punktdipole angenähert und nur die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den nächstgelegenen benachbarten Molekülen  $i$  und  $j$  betrachtet. Die quantenmechanische Herangehensweise erfolgt analog zu dem Dimer-Modell in dem vorherigen Unterkapitel.

Der Hamilton-Operator für den Kristall ist die Summe aus den Hamilton-Operatoren für die einzelnen Moleküle  $H_i$  und deren Wechselwirkung  $V_{ij}$ :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij}. \quad (17)$$

Die Gesamtwellenfunktion des Grundzustands  $\Psi_G$  wird als Produkt der Wellenfunktionen der individuellen Moleküle  $\Psi_i^0$  und mit dem Antisymmetrisierungs-Operator  $\mathcal{A}$  angenähert:

$$\Psi_G = \mathcal{A} \prod_{i=1}^N \Psi_i^0 . \quad (18)$$

Die Gesamtenergie des Grundzustands ergibt sich als Lösung der Schrödinger-Gleichung zu

$$E_G = \langle \Psi_G | H | \Psi_G \rangle = \sum_{i=1}^N E_i^0 + D , \quad (19)$$

wobei  $D$  als energetische Gas-zu-Kristall-Verschiebung bekannt ist und  $E_i^0$  die Grundzustandsenergie des  $i$ -ten Moleküls darstellt.

Wenn das  $j$ -te Molekül angeregt wird, ist die Wellenfunktion  $\Psi_A^j$  des gekoppelten Systems das Produkt aus der Wellenfunktion  $\Psi_j^*$  des Moleküls  $j$  in dem angeregten Zustand und den Wellenfunktionen  $\Psi_i^0$  der restlichen  $N - 1$  Moleküle in dem Grundzustand. Da alle Moleküle identisch sind, macht es keinen Unterschied welches der  $N$  Moleküle angeregt ist. Bei einer Wechselwirkung nur zwischen den nächsten Nachbarn ist die Gesamtwellenfunktion des angeregten Zustands  $\Psi_A$  eine Linearkombination in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k$ :

$$\Psi_A(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{j=1}^N e^{ikaj} \Psi_A^j \quad \text{mit} \quad \Psi_A^j = \Psi_j^* \prod_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \Psi_i^0 \quad \text{und} \quad k = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{4\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{\pi}{a} . \quad (20)$$

Die Eigenwerte der  $N$  Zustände ergeben sich aus der Lösung der Schrödinger-Gleichung zu

$$E_A(k) = \langle \Psi_A(k) | H | \Psi_A(k) \rangle = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N E_i^0 + E_j^* + D' + 2\beta \cdot \cos(ka) , \quad (21)$$

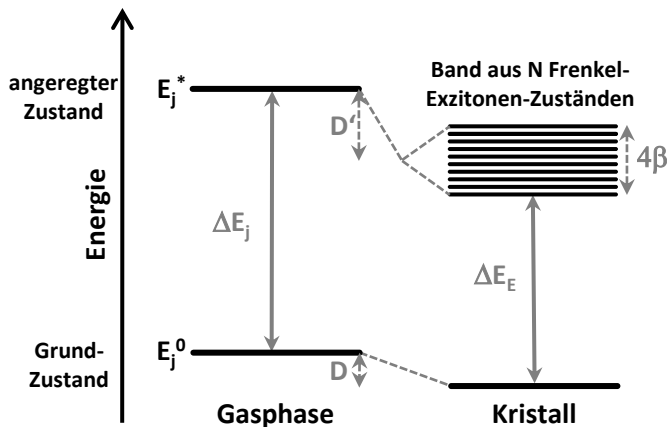
mit der Energie  $E_i^0$  des  $i$ -ten Moleküls in dem Grundzustand und der Energie  $E_j^*$  des  $j$ -ten Moleküls in dem angeregten Zustand.

Mit der Anregungsenergie  $\Delta E_j = E_j^* - E_j^0$  eines unverbundenen Moleküls und mit der energetischen Differenz zwischen den Gas-zu-Kristall-Verschiebungen  $\Delta D = D' - D$  folgt für die Übergangsenergie zwischen dem Grund- und dem angeregten Zustand des Systems

$$\Delta E_{\text{total}}(k) = \Delta E_j + \Delta D \pm 2\beta \cdot \cos(ka) , \quad (22)$$

$$\text{mit } \beta = \left\langle \Psi_A^j \left| \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N V_{ij} \right| \Psi_A^j \right\rangle . \quad (23)$$

$\beta$  quantifiziert die Wechselwirkungsenergie (Resonanzenergie) zwischen benachbarten Molekülen und ist somit ein Maß für die exzitonische Kopplung, die hauptsächlich durch die Übergangsdipolmomente der einzelnen Moleküle bestimmt wird. Wegen dem energetischen Überlapp der großen Anzahl an individuellen Molekülen entwickelt sich eine Bandstruktur. Jedes Energieniveau der angeregten Zustände des Kristalls bildet ein Band aus  $N$  Frenkel-Exzitonen-Zuständen mit einer energetischen Breite von  $4\beta$ , wie Abbildung 6 schematisch zeigt.



**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Verschiebung und Aufspaltung von Energieniveaus, wenn  $N$  identische Moleküle aus der Gasphase elektronisch koppeln und einen Kristall bilden. Mögliche optische Übergänge zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand sind durch graue Pfeile mit zugehöriger Energie angedeutet.<sup>38, 70</sup>

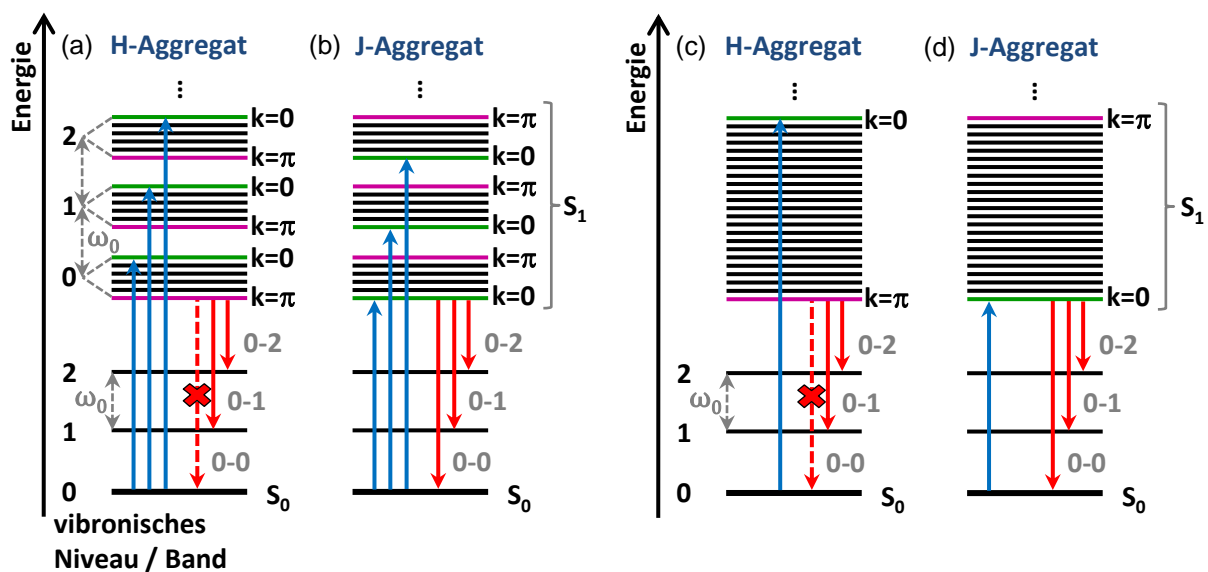
Innerhalb eines Bands können angeregte Zustände im Prinzip vollständig delokalisieren und sich ohne Einschränkungen bewegen. Wegen der Impulserhaltung findet die Absorption von dem sichtbaren Licht nur für  $\Delta k = 0$  statt. Der hier beschriebene Fall gilt für einen idealisierten, perfekt geordneten organischen Kristall. In einem realen System müssen jedoch thermisch bedingte molekulare Dynamiken und die energetische Unordnung beachtet werden, die zu Abweichungen von dem idealisierten System führen. Auf die resultierenden Veränderungen geht das nächste Unterkapitel ein.<sup>38</sup>

### Wechselwirkende H- und J-Aggregate mit vibronischer Kopplung in realen Systemen

Ausgehend von der Motivation, die vibronische Struktur in den Absorptions- und Emissionsspektren von H- und J-Aggregaten quantitativ zu verstehen und statische und dynamische Unordnung sowie thermische Effekte zu berücksichtigen, die in realen Systemen organischer Halbleiter auftreten, entwickelte Spano zusammen mit Kollegen ein erweitertes theoretisches Modell, das auf den Untersuchungen von Kasha basiert.<sup>92, 96-101</sup>

Die Theorie von Spano erklärt, wie sich die Franck-Condon-Progression eines isolierten Chromophors deformiert, wenn es in ein Aggregat eingebettet wird. Dies liefert wichtige Informationen über die Kopplung zwischen den Chromophoren, die davon abhängt, wie sich

die Chromophore anlagern. Das Kernelement dieser Theorie ist eine Erweiterung der Wellenfunktion der angeregten Zustände (exzitonische Wellenfunktion) auf Ein- und Zwei-Teilchen-Zustände. Die Ein-Teilchen-Zustände bestehen aus einem einzelnen vibronisch (= vibronell + elektronisch) angeregten Molekül, mit allen anderen Molekülen in dem schwingungsfreien Grundzustand. Hingegen beinhalten die Zwei-Teilchen-Zustände ein vibronisch angeregtes Molekül zusätzlich zu einem rein vibronell angeregten Molekül in dem elektronischen Grundzustand. Die resultierenden Energieschemen für H- und J-Aggregate sind in Abbildung 7 gezeigt. Die Zustands-Unordnung und die thermischen Effekte werden hierbei nicht berücksichtigt.



**Abbildung 7:** Schema der Exzitonenbänder für H-Aggregate (a,c) und J-Aggregate (b,d) in dem Limit schwacher exzitonischer Kopplung (a,b) und in dem Regime starker exzitonischer Kopplung (c,d). Mögliche optische Übergänge zwischen dem Grundzustand  $S_0$  und dem angeregten Zustand  $S_1$  sind durch Pfeile angedeutet; für die Absorption in blau und für die Emission in rot. Grüne Energieniveaus gehören zu „ $k = 0$ “-Exzitonen und violette Niveaus zu „ $k = \pi$ “-Exzitonen. Abbildung nach Referenz<sup>97</sup>.

Jedes vibronische Niveau des angeregten Zustands  $S_1$  eines Chromophors spaltet in ein Exzitonenband auf, das die zugehörigen Schwingungszustände beinhaltet. Die Breite dieses Bands wird durch die elektronische Kopplungsstärke und den zugehörigen Franck-Condon-Faktor bestimmt. Wenn die exzitonische Bandbreite kleiner ist als das Schwingungsquantum  $\hbar\omega_0$ , spricht man von dem „Limit schwacher exzitonischer Kopplung“, in dem die vibronischen Bänder energetisch voneinander getrennt liegen. Andererseits, bei großer Exzitonenbandbreite, befindet man sich in dem „Regime starker exzitonischer Kopplung“, in dem sich die vibronischen Bänder überlagern und ein kumulatives Band bilden.

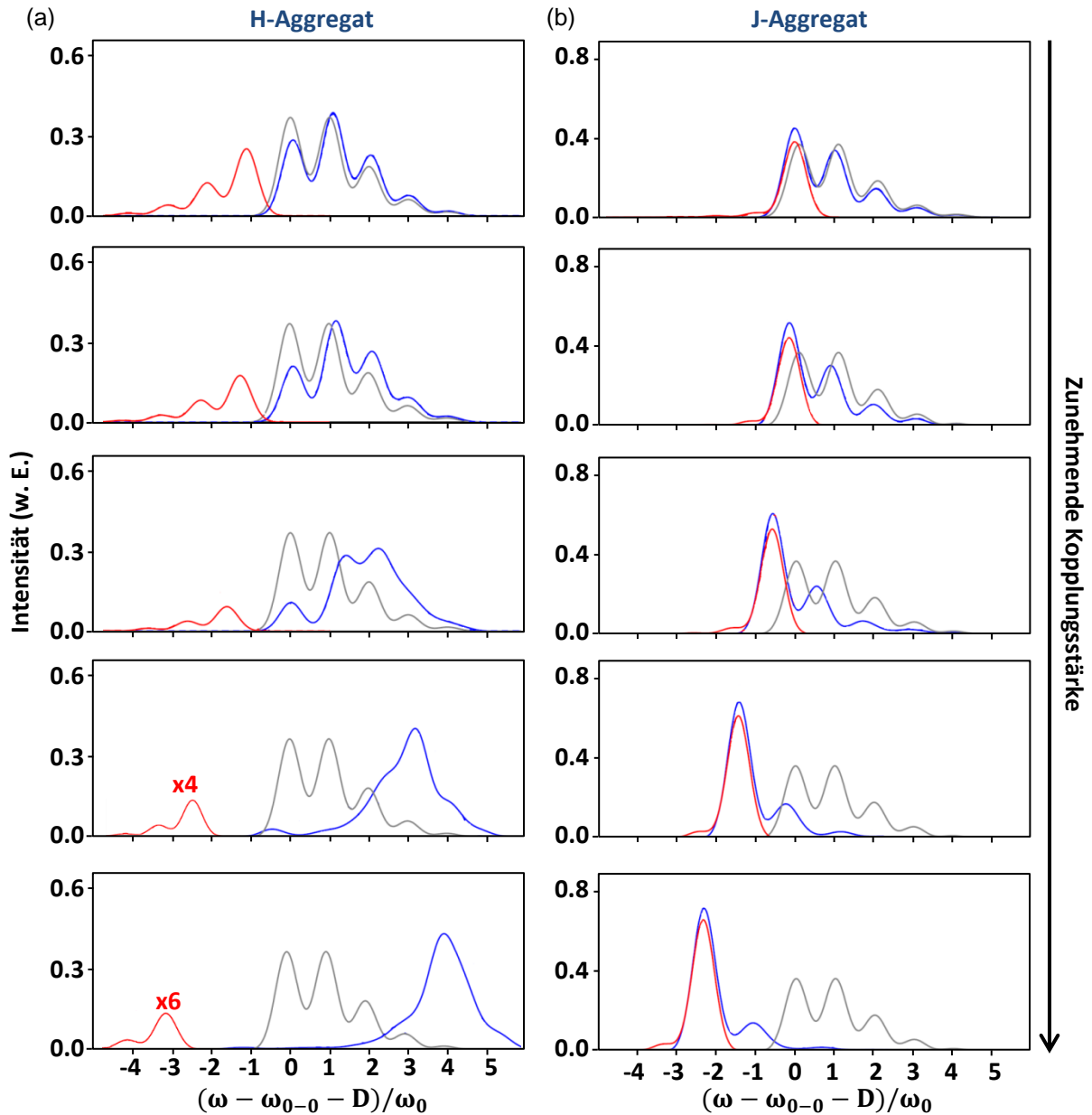
Für optische Übergänge gilt wegen der Impulserhaltung die Auswahlregel  $\Delta k = 0$ . In H-Aggregaten bevölkern die erlaubten optischen Übergänge von dem  $k = 0$  Grundzustand aus die  $k = 0$  Zustände an der oberen Bandkante der Exzitonenbänder,

wodurch die Absorption relativ zu dem isolierten Chromophor hin zu höheren Energien („hypsochrom“) verschoben ist. Die Exzitonen relaxieren in den  $k = \pi$  Zustand an der unteren Bandkante der Exzitonenbänder. In einem idealen, perfekt geordneten H-Aggregat bei null Temperatur und ohne vibronische Kopplung, kann ein Übergang von hier aus auf den  $k = 0$  Grundzustand nur nichtstrahlend stattfinden, weil der strahlende Übergang verboten ist. In dem Fall mit vibronischer Kopplung, wie ihn Spano erwägt, wird der strahlende Zerfall nur durch die Kopplung an Schwingungen reduziert, sodass gedämpfte 0-1, 0-2, ... Seitenbänder in dem  $S_1 \rightarrow S_0$  Emissionsspektrum auftauchen, während der 0-0 Übergang verboten bleibt. Die Emission ist dabei im Vergleich zu dem isolierten Chromophor hin zu niedrigeren Energien („bathochrom“) verschoben. In J-Aggregaten ist die untere Exzitonenbandkante ein  $k = 0$  Zustand und die obere Exzitonenbandkante ein  $k = \pi$  Zustand. Die Absorption und die Emission finden somit auf und von dem  $k = 0$  Zustand an der unteren Bandkante der Exzitonenbänder statt. Verglichen mit dem isolierten Chromophor ist die Oszillatorenstärke der optischen Übergänge erhöht und die optischen Spektren sind bathochrom verschoben.

Die Theorie von Spano und Kollegen eröffnet auch die Möglichkeit, den Einfluss der Kopplungsstärke auf die Veränderungen in den optischen Spektren zu modellieren. Die von ihnen modellierten Absorptions- und Emissionsspektren von H- und J-Aggregaten perfekt geordneter Chromophore und der Vergleich mit dem isolierten Molekül bei zunehmender Kopplungsstärke, sind in Abbildung 8 gezeigt.<sup>97</sup> Mit zunehmender Kopplungsstärke zwischen den aggregierten Chromophoren vergrößert sich die Exzitonenbandbreite. In dem Fall von H-Aggregaten führt das zu einer scheinbar zunehmenden Stokes-Verschiebung, da sich der Schwerpunkt des Absorptionsspektrums hypsochrom und der Schwerpunkt des Emissionsspektrums bathochrom verschiebt. Dabei verkleinern sich das  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0/0-1 Peakverhältnis in der Absorption und die Gesamtintensität in der Photolumineszenz, während der 0-0 Übergang in der Emission fehlt. Bei J-Aggregaten führt die zunehmende Kopplungsstärke zu einem vergrößerten  $S_1 \leftarrow S_0$  0-0/0-1 Peakverhältnis in der Absorption und zu einer erhöhten Gesamtintensität in der Photolumineszenz. Sowohl das Absorptions- als auch das Emissionsspektrum verschiebt sich bathochrom relativ zu dem isolierten Chromophor und die  $S_1 \leftrightarrow S_0$  0-0 Übergänge bleiben resonant, wodurch keine Stokes-Verschiebung beobachtet wird.

Die Emission in schwach wechselwirkenden H- und J-Aggregaten reagiert besonders sensibel auf thermische Effekte und statische Unordnung, wodurch sich deren spektroskopische Charakteristika verändern. Wenn in ein aggregiertes System thermische Effekte einfließen, wird in H-Aggregaten der  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Übergang erlaubt und zunehmend verstärkt, weil durch thermische Aktivierung exzitonische Zustände knapp oberhalb der unteren Exzitonenbandkante bevölkert werden, von wo aus die Emission erlaubt ist. Bei J-Aggregaten reduziert sich die Intensität des  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Übergangs, da thermisch aktivierte  $k \neq 0$  Zustände in schwingungsangeregte elektronische Grundzustände zurückkehren können.

Das gleiche spektroskopische Verhalten zeigt sich, wenn in dem aggregierten System statische Unordnung berücksichtigt wird. Dann treten Lokalisierungseffekte auf und die Symmetrie reduziert sich, wodurch die Auswahlregeln aufgeweicht werden. Dadurch wird der  $S_1 \rightarrow S_0$  0-0 Übergang in der Emission von H-Aggregaten teilweise erlaubt, wohingegen die relative Stärke dieses Übergangs bei J-Aggregaten abnimmt.<sup>38</sup>



**Abbildung 8:** Berechnete Absorptions- (blaue Linien) und Emissionsspektren (rote Linien) von H- (a) und J-Aggregaten (b) bei  $N = 20$  koppelnden Molekülen in nächster-Nachbar-Näherung. Das Absorptionsspektrum eines isolierten Moleküls (graue Linien) dient als Vergleich. Die Kopplungsstärke nimmt von oben nach unten zu, sodass eine exzitonische Bandbreite von  $W = 0,5\hbar\omega_0$  bis  $W = 6\hbar\omega_0$  resultiert, wenn eine mittlere Schwingungsenergie von  $\hbar\omega_0 = 0,17$  eV und ein Huang-Rhys-Parameter von  $S = 1$  verwendet werden. Abbildung nach Referenz<sup>97</sup>.

## Modifizierte Franck-Condon-Analyse für wechselwirkende organische Halbleiter

Basierend auf der Franck-Condon-Analyse mithilfe der Gleichungen 8 und 9, für die Modellierung von optischen Spektren in dem Fall von nicht-wechselwirkenden einzelnen Emitttern, entwickelte Spano zusammen mit Kollegen eine modifizierte Franck-Condon-Analyse. Diese ermöglicht es, das Absorptions- und Photolumineszenzspektrum von dem aggregierten und damit wechselwirkenden Polymer P3HT zu modellieren.<sup>96, 102</sup> Die modifizierte Methode wird genutzt, um das Absorptions- und Emissionsspektrum von konjugierten organischen Materialien in verschiedenen Konformationen zu analysieren, in denen die intermolekulare Kopplung zwischen den einzelnen Komponenten berücksichtigt werden muss.<sup>55, 58, 97-100, 103-106</sup>

Die Franck-Condon-Fit-Funktion für das Absorptionsspektrum, unter Berücksichtigung von einer Schwingungsmode mit verschiedenen vibronischen Quantenzahlen  $m$  und  $n$ , enthält bei ansonsten gleichen Parametern wie in Gleichung 8 einen zusätzlichen Term, in dem die Exzitonenbandweite  $W$  berücksichtigt wird:

$$I_{\text{Abs}}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega] \sum_m \frac{S^m}{m!} \left( 1 - \frac{W e^{-S}}{2\hbar\omega_m} \left( \sum_{n \neq m} \frac{S^n}{n! (n-m)} \right) \right)^2 \cdot \Gamma \cdot \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 + m\hbar\omega_m)). \quad (24)$$

Wenn diese modifizierte Franck-Condon-Progression an die niederenergetische Flanke des gemessenen Absorptionsspektrums gefittet wird, ist es möglich die Exzitonenbandweite  $W$  und damit das Maß an intermolekularer Kopplung zu bestimmen.<sup>107</sup>

Wie in dem vorherigen Unterkapitel beschrieben, ist der 0-0 Übergang bei der Emission von H-Aggregaten zwar verboten, tritt typischerweise in realen Systemen wegen konformeller Unordnung und thermischen Effekten dennoch auf, da hierdurch die „ $k \neq 0$ “-Auswahlregel aufgelockert wird.<sup>100</sup> Im Vergleich zu dem einzelnen Emitter ändern sich bei den schwach wechselwirkenden H-Aggregaten die relativen Intensitäten der Übergänge in die höheren vibronischen Niveaus des elektronischen Grundzustands kaum.<sup>96</sup> Aus diesem Grund kann das Photolumineszenzspektrum eines aggregierten organischen Halbleiters modelliert werden, wenn die veränderte Intensität des 0-0 Übergangs berücksichtigt wird. Die Franck-Condon-Fit-Funktion für das Photolumineszenzspektrum, unter Berücksichtigung von einer Schwingungsmode, enthält deshalb bei ansonsten gleichen Parametern wie in Gleichung 9 einen zusätzlichen Skalierungsfaktor  $\alpha$ :

$$I_{\text{PL}}(\hbar\omega) = [n(\hbar\omega) \cdot \hbar\omega]^3 \cdot \left[ \alpha \cdot \Gamma(\hbar\omega - \hbar\omega_0) + \sum_{m=1} \frac{S^m e^{-S}}{m!} \cdot \Gamma \cdot \delta(\hbar\omega - (\hbar\omega_0 - m\hbar\omega_m)) \right]. \quad (25)$$

Mit dieser modifizierten Franck-Condon-Progression konnten beispielsweise Clark und Kollegen zum ersten Mal erfolgreich das Aggregat-Emissionsspektrum eines P3HT-Films analysieren.<sup>103, 107</sup>

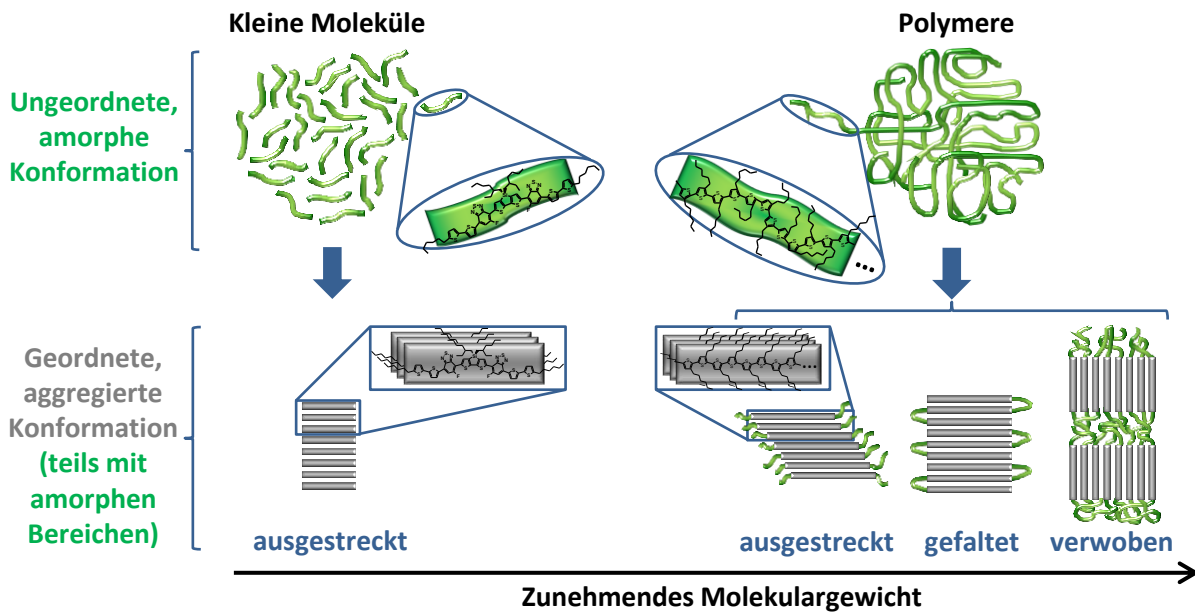


## 2.3. Morphologische Eigenschaften von organischen Halbleitern

Neben den optoelektronischen Eigenschaften spielen die morphologischen Eigenschaften von organischen Halbleitermaterialien eine wichtige Rolle, da sie sich gegenseitig bedingen. Die molekulare Ordnung und die Strukturbildung von  $\pi$ -konjugierten kleinen Molekülen und makromolekularen organischen Halbleitern sind ein Ergebnis aus kombinierten Einflüssen von thermodynamischen und kinetischen Faktoren.<sup>108-112</sup> Aus diesem Grund ist die Morphologie von  $\pi$ -konjugierten Materialien, insbesondere von halbflexiblen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht, typischerweise sehr komplex und setzt sich aus Bereichen mit unterschiedlichen Konformationen und Ordnungsgraden zusammen. Die Ordnung kann sich dabei von einigen Nanometern über hunderte Mikrometer und in dem Fall von makroskopischen Kristallen sogar über mehrere Millimeter erstrecken.<sup>43, 113-119</sup> Die statistische Behandlung der Konformationen von kleinen Molekülen und Polymeren wurde von Flory, Huggins und Kollegen entwickelt.<sup>120-123</sup> Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die Konformationen von  $\pi$ -konjugierten Halbleitern gegeben, die in der komplexen Morphologie von Lösungen und Filmen zu finden sind.

### Konformationen von organischen Halbleitermaterialien

Die Steifheit und planare Konformation des  $\pi$ -konjugierten Rückgrats von vielen organischen Halbleitern ermöglicht eine effiziente Aggregation und Kristallisation. Kurzkettige organische Moleküle sind in ihrem Molekulargewicht klar definiert und sind wegen ihrer relativen Steifheit aus entropischen Gründen besonders einfach kristallisierbar. Sie können in einer ungeordneten, amorphen Konformation vorliegen oder durch die Aggregation von Molekülen mit ausgestreckten Rückgraten lange Kristallite und sogar Einzelkristalle bilden.<sup>90, 124</sup> Im Gegensatz dazu bestehen synthetische Polymere typischerweise aus langen Ketten mit einem großen Umfang an Polydispersität und daher mit einer Vielfalt an Kettenlängen. Mit zunehmendem Molekulargewicht – und damit zunehmender Kettenlänge – zeigen viele halbflexible, kristallisierbare Polymere in ihrem aggregierten Zustand einen Übergang von einer Konformation mit hoch geordneten, vollständig gestreckten Ketten, die Nanofasern bilden können, über eine Konformation mit geordneten, selbstgefalteten Ketten, hin zu einer Struktur, die abwechselnd aus kristallinen Lamellen und ungeordneten, amorphen Regionen besteht.<sup>125-130</sup> Besonders bei hohen Molekulargewichten durchdringen und verschlaufen sich die halbflexiblen Polymerketten gegenseitig in einer ungeordneten, amorphen Konformation. Entsprechend existieren nur wenige Berichte über Einzelkristalle aus polymerischen Halbleitern.<sup>131-133</sup> Hingegen haben steifere Polymere eine geringere konformelle Entropie in einer Lösung und begünstigen die Bildung von kristallinem Material bei höherer Konzentration oder Temperatur.<sup>111</sup> Abbildung 9 zeigt schematisch einige strukturelle Beispiele für diese Konformationen.



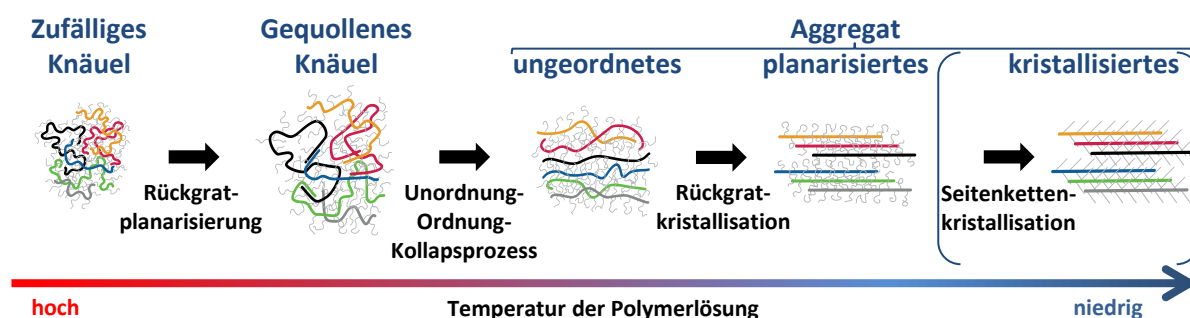
**Abbildung 9:** Strukturelle Beispiele für die ungeordnete, amorphe Konformation (oben) und die geordnete, aggregierte Konformation (unten), die teilweise auch amorphe Bereiche beinhaltet. Für konjugierte kleine Moleküle (links) und Polymere (rechts), schematisch dargestellt für zunehmendes Molekulargewicht.<sup>49, 108, 111-113, 134</sup>

Die kristallinen Lamellen werden aus planaren, gestapelten, aggregierten Kettensegmenten gebildet. In ihnen dominiert die Wechselwirkung zwischen den Chromophoren von benachbarten Molekülen oder Polymerketten. Die interlamellaren, amorphen Domänen hingegen bestehen überwiegend aus flexiblen und ungeordneten Polymerketten, Kettenenden und Kettenfaltungen. Amorphe Bereiche werden hauptsächlich durch Wechselwirkungen innerhalb der Moleküle oder Polymerketten bestimmt. Zusätzlich zu den kristallinen Regionen, die eine lang-reichweitige Ordnung aufweisen, und amorphen Gebieten, in denen keine Ordnung vorhanden ist, existieren manchmal Domänen mit einer lokalen, kurz-reichweitigen Ordnung, die flüssigkristalline Eigenschaften zeigen.<sup>60, 135-143</sup>

### Aggregation von halbsteifen, $\pi$ -konjugierten Polymeren in Lösung

Eine einfache Möglichkeit, um die Aggregation von  $\pi$ -konjugierten Polymeren in Lösung zu induzieren, ist die Erniedrigung der Temperatur der Polymerlösung, denn durch die reduzierte Temperatur erniedrigt sich kontinuierlich auch die Qualität des Lösungsmittels. Bei höheren Temperaturen können viele Lösungsmittel als „gute“ Lösungsmittel klassifiziert werden, in denen sich die Polymerketten ausdehnen, wohingegen sie bei tieferen Temperaturen zu „schlechten“ Lösungsmitteln werden, in denen sich die Polymerketten zusammenziehen. Die Köhler Gruppe kombiniert ihre experimentellen Beobachtungen mit den Theorien und Simulationen von Sanchez und Kolinski und zeigt, dass die Aggregation von konjugierten Polymeren in Lösung durch die Temperaturniedrigung als ein Knäuel-

Kügelchen-Übergang („coil-globule transition“) beschrieben werden kann.<sup>64, 144-145</sup> Wie sich die Morphologie bei diesem Prozess verändert, zeigt schematisch Abbildung 10.



**Abbildung 10:** Veränderungen in der Morphologie durch das Kühlen einer Lösung aus einem konjugierten Polymer, schematisiert an dem Beispiel P3HT. Abbildung nach Referenz<sup>55</sup>.

Bei hoher Temperatur liegt ein Polymer in einem guten Lösungsmittel als ein zufälliges Knäuel vor. Durch eine Temperaturabsenkung planarisieren die Rückgrate der Polymerketten zu einem gewissen Grad, wodurch das Knäuel anquillt. Unterhalb einer spezifischen kritischen Temperatur kollabiert das Knäuel in einem Unordnung-Ordnung-Übergang („disorder-order transition“), der dem Knäuel-Kügelchen-Übergang entspricht. Der kollabierte Zustand kann, abhängig von der Steifheit der Polymerketten, eine innere Struktur aufweisen. Bei halbsteifen Polymeren wie P3HT lagern sich die kollabierten Polymerketten aneinander an und bilden zunächst ein ungeordnetes Aggregat, mit einer Phasentrennung zwischen den nahezu planaren Rückgraten und den Seitenketten. Bei einer weiteren Temperaturerniedrigung strecken sich die Rückgrate der aggregierten Polymerketten weiter aus und bilden ein Aggregat, bei dem die  $\pi$ -Systeme der planarisierten Rückgrate wechselwirken. Derartige Prozesse finden sich bei der temperaturinduzierten Aggregation in der Lösung von einigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren, wie beispielsweise die Polymere mit den Basiseinheiten Thiophen (P3HT), Fluoren (PFO) und Phenylenvinyl (MEH-PPV) oder das Low-Bandgap-Polymer PCPDTBT.<sup>47, 53, 58, 63-64</sup> Bisher speziell bei einer kurzkettigen Art des Polymeren P3HT, wurde durch weiteres Kühlen der Polymerlösung neben dem planarisierten H-Aggregat eine zweite H-Aggregat-Spezies entdeckt, bei der neben den aggregierten Rückgraten auch die Seitenketten vollständig gestreckt und kristallisiert sind.<sup>146</sup>

### Kristallisation von Polymeren

Generell wird die Kristallisation von Makromolekülen durch den energetischen Vorteil angetrieben, der aus der engen Packung von aggregierten Kettensegmenten entsteht. Einem kristallisierbaren Polymer würde man als energetisch günstigsten Zustand die Konformation mit kristallinen Lamellen aus ausgestreckten Kettensegmenten zuschreiben, wie sie beispielsweise für Donor-Akzeptor-Polymere typisch ist. Derartige Kristallite bilden

sich aus Entropiegründen bei halbflexiblen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht eher selten. Dort tritt die Kristallisation typischerweise durch einen Kettenfaltungsprozess auf, bei dem sich die Rückgrate in dem einfachsten Fall um 180° biegen und neben sich selbst falten. Wenn sich eine genügend große Anzahl an Ketten angeordnet hat, um einen stabilen Kristallisationskeim zu bilden, kann ein Grenzflächenwachstum erfolgen. Anschließend lagern sich mehrere Segmente von Polymerketten an diese Grenzflächen an und es entstehen kristalline Lamellen. Eine lange Polymerkette kann dabei mit unterschiedlichen Segmenten ein Teil von mehreren kristallinen Lamellen sein (siehe die verwobene Konformation in Abbildung 9). Wegen der spezifischen Orientierung der Polymerketten innerhalb der Lamellen, findet ein bevorzugtes Wachstum in eine oder mehrere Dimensionen statt.<sup>108, 110-112, 121</sup> Typischerweise bilden halbleitende Polymere teilkristalline Filme, die Domänen von geordneten, aggregierten Ketten enthalten, die in eine Matrix aus ungeordneten Ketten eingebettet sind.<sup>38, 41, 55, 58, 81, 147-150</sup>

### Kontrolle über die Morphologie

Die molekularen Parameter eines  $\pi$ -konjugierten Halbleiters, wie beispielsweise das Molekulargewicht und die Regioregularität, aber auch die Seitenketten, die Wahl des Lösungsmittels, die Konzentration oder die Substratbeschaffenheit haben einen großen Einfluss auf die finale Film-Morphologie und damit auf die optischen und elektronischen Eigenschaften von organischen Bauteilen.<sup>41, 49, 51-52, 125-126, 143, 151-161</sup> Empirisch wurde gezeigt, dass sich beispielsweise der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen oder die Mobilität in organischen Feldeffekt-Transistoren steigert, wenn man vor der Filmprozessierung gezielt eine geringe Menge eines hochsiedenden Lösungsmittel-Additivs zu einer Lösung hinzugibt, die aus dem organischen Material und einem guten Lösungsmittel besteht. Aus diesem Grund werden immer wieder hochsiedende Lösungsmittel oder Lösungsmitteladditive verwendet, um die Morphologie von Polymerfilmen zu beeinflussen.<sup>22, 90-91, 102, 118-119, 129, 142, 147, 158, 162-175</sup> Organische Materialien haben in einer Lösung so lange Zeit sich anzuordnen, wie es die Viskosität des Mediums erlaubt und somit letztendlich bis das Lösungsmittel vollständig diffundiert ist. Es wird allgemein angenommen, dass hochsiedende Lösungsmitteladditive die Trocknungsrate einer Lösung mit konjugierten Halbleitern reduziert, wodurch den in der Lösung enthaltenen Komponenten mehr Zeit für eine Aggregation und damit für eine Strukturoptimierung zur Verfügung steht.<sup>118-119, 158</sup>

Die Auftragung von  $\pi$ -konjugierten Halbleitern als dünner Film auf ein Substrat erfolgt – neben der Möglichkeit, kleine Moleküle als eine Schicht aufzudampfen – typischerweise aus einer guten Lösung über verschiedene Techniken, wie beispielsweise per Spincoating<sup>176-177</sup>, Rakeln<sup>13-14, 27, 30-31</sup>, Tauchstreichen<sup>178</sup> oder Tintenstrahldruck<sup>21, 32-33</sup>. In diesen schnellen Prozessen findet die Aggregation und Kristallbildung während der Filmtrocknung statt und daher normalerweise unter Nichtgleichgewichts-Bedingungen. Die resultierende semikristalline Morphologie hängt dabei stark von den Bedingungen der Filmprozessierung ab.<sup>134, 153, 158, 179-185</sup> Bei dem Spincoating beispielsweise wird ein Substrat bei fester

Temperatur mit der Probenlösung benetzt und in Rotation versetzt, wodurch überschüssiges Material wegschleudert und das Lösungsmittel verdampft. Währenddessen erhöht sich die Konzentration des gelösten Materials und die Konzentration des Lösungsmittels verringert sich. Unterhalb einer kritischen Konzentration wird eine Aggregation des gelösten Materials induziert. Nach einigen Sekunden resultiert ein flacher organischer Film mit einer Schichtdicke zwischen etwa 10 nm bis 500 nm, je nach den experimentellen Bedingungen. Darüber hinaus haben sich verschiedene Techniken etabliert, mit denen die Festkörperstruktur von halbflexiblen,  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien auch nach der Filmbildung kontrolliert modifiziert werden kann, um eine wünschenswerte Morphologie der aktiven Schicht von organischen Bauteilen zu erreichen. Beispiele dafür sind das thermische Tempern („thermal annealing“) oder das Tempern mit Lösungsmitteldampf („solvent annealing“).<sup>118, 132, 135, 154, 186-188</sup>

## 2.4. Literaturverzeichnis

1. Armaroli, N.; Balzani, V. The Future of Energy Supply: Challenges and Opportunities. *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 52-66.
2. European Commission. *Commission Regulation (EU) 2015/1428 of 25 August 2015*. **2015**. <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32015R1428> (Zugriff am: 26.04.2017).
3. Presse- und Informationsamt der Bundesregierung Deutschland. *Bundesregierung beschließt Ausstieg aus der Kernkraft bis 2022*. **2017**. <https://www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/Breg/Energiekonzept/05-kernenergie.html> (Zugriff am: 26.04.2017).
4. Energy.gov, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy. *Lighting Basics*. **2013**. <https://energy.gov/eere/energybasics/articles/lighting-basics> (Zugriff am: 27.04.2017).
5. Welt - Wissenschaft. *Ende der Glühbirnen-Ära naht – was nun?* **2012**. <https://www.welt.de/wissenschaft/article108779352/Ende-der-Gluehbirnen-Aera-naht-was-nun.html> (Zugriff am: 27.04.2017).
6. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems - ISC. *Photovoltaics Report*. **2016**. <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/Photovoltaics-Report.pdf>.
7. Jäger-Waldau, A. *The Photovoltaic Industry*. In: *Solar Cells - Materials, Manufacture and Operation (Second Edition)*. Elsevier Ltd.: Boston, United States, **2013**.
8. Heeger, A. J. 25th Anniversary Article: Bulk Heterojunction Solar Cells: Understanding the Mechanism of Operation. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 10-28.
9. Brabec, C. J.; Durrant, J. R. Solution-Processed Organic Solar Cells. *Mrs Bulletin* **2008**, *33*, 670-675.
10. Reichenberger, M. *Untersuchung des Einflusses von geringen Mengen an hochsiedenden Additiven auf optische Übergänge in dünnen P3HT-, PFO- und MEH-PPV-Filmen sowie auf die Morphologie von P3HT-Filmen*. Masterarbeit **2013**, Universität Bayreuth.
11. Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting-Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
12. Reineke, S.; Lindner, F.; Schwartz, G.; Seidler, N.; Walzer, K.; Lussem, B.; Leo, K. White Organic Light-Emitting Diodes with Fluorescent Tube Efficiency. *Nature* **2009**, *459*, 234-238.

13. Liao, Y. M.; Shih, H. M.; Hsu, K. H.; Hsu, C. S.; Chao, Y. C.; Lin, S. C.; Chen, C. Y.; Meng, H. F. High-Performance Poly(2,3-diphenyl-1,4-phenylene vinylene)-Based Polymer Light-Emitting Diodes by Blade Coating Method. *Polymer* **2011**, *52*, 3717-3724.
14. Chen, C. Y.; Chang, H. W.; Chang, Y. F.; Chang, B. J.; Lin, Y. S.; Jian, P. S.; Yeh, H. C.; Chien, H. T.; Chen, E. C.; Chao, Y. C., et al. Continuous Blade Coating for Multi-Layer Large-Area Organic Light-Emitting Diode and Solar Cell. *Journal of Applied Physics* **2011**, *110*, 094501.
15. Müller, C. D.; Falcou, A.; Reckefuss, N.; Rojahn, M.; Wiederhirn, V.; Rudati, P.; Frohne, H.; Nuyken, O.; Becker, H.; Meerholz, K. Multi-Colour Organic Light-Emitting Displays by Solution Processing. *Nature* **2003**, *421*, 829-833.
16. Gross, M.; Müller, D. C.; Nothofer, H. G.; Scherf, U.; Neher, D.; Brauchle, C.; Meerholz, K. Improving the Performance of Doped Pi-Conjugated Polymers for Use in Organic Light-Emitting Diodes. *Nature* **2000**, *405*, 661-665.
17. Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **2012**, *492*, 234-238.
18. Han, T. H.; Lee, Y.; Choi, M. R.; Woo, S. H.; Bae, S. H.; Hong, B. H.; Ahn, J. H.; Lee, T. W. Extremely Efficient Flexible Organic Light-Emitting Diodes with Modified Graphene Anode. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 105-110.
19. Kaltenbrunner, M.; White, M. S.; Glowacki, E. D.; Sekitani, T.; Someya, T.; Sariciftci, N. S.; Bauer, S. Ultrathin and Lightweight Organic Solar Cells with High Flexibility. *Nature Communications* **2012**, *3*, 770.
20. van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3646-3649.
21. Aernouts, T.; Aleksandrov, T.; Girotto, C.; Genoe, J.; Poortmans, J. Polymer Based Organic Solar Cells Using Ink-Jet Printed Active Layers. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 033306.
22. Park, S. H.; Roy, A.; Beaupre, S.; Cho, S.; Coates, N.; Moon, J. S.; Moses, D.; Leclerc, M.; Lee, K.; Heeger, A. J. Bulk Heterojunction Solar Cells with Internal Quantum Efficiency Approaching 100%. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 297-302.
23. Günes, S.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 1324-1338.
24. Hoppe, H.; Sariciftci, N. S. Organic Solar Cells: An Overview. *Journal of Materials Research* **2004**, *19*, 1924-1945.
25. Horowitz, G. Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **1998**, *10*, 365-377.
26. Meijer, E. J.; De Leeuw, D. M.; Setayesh, S.; Van Veenendaal, E.; Huisman, B. H.; Blom, P. W. M.; Hummelen, J. C.; Scherf, U.; Klapwijk, T. M. Solution-Processed

- Ambipolar Organic Field-Effect Transistors and Inverters. *Nature Materials* **2003**, *2*, 678-682.
27. Pierre, A.; Sadeghi, M.; Payne, M. M.; Facchetti, A.; Anthony, J. E.; Arias, A. C. All-Printed Flexible Organic Transistors Enabled by Surface Tension-Guided Blade Coating. *Advanced Materials* **2014**, *26*, 5722-5727.
  28. Sirringhaus, H. Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Materials* **2005**, *17*, 2411-2425.
  29. Muccini, M. A Bright Future for Organic Field-Effect Transistors. *Nature Materials* **2006**, *5*, 605-613.
  30. Tait, J. G.; Merckx, T.; Li, W. Q.; Wong, C.; Gehlhaar, R.; Cheyns, D.; Turbiez, M.; Heremans, P. Determination of Solvent Systems for Blade Coating Thin Film Photovoltaics. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25*, 3393-3398.
  31. Yang, H. T.; Jiang, P. Large-Scale Colloidal Self-Assembly by Doctor Blade Coating. *Langmuir* **2010**, *26*, 13173-13182.
  32. Hebner, T. R.; Wu, C. C.; Marcy, D.; Lu, M. H.; Sturm, J. C. Ink-Jet Printing of Doped Polymers for Organic Light Emitting Devices. *Applied Physics Letters* **1998**, *72*, 519-521.
  33. Forrest, S. R. The Path to Ubiquitous and Low-Cost Organic Electronic Appliances on Plastic. *Nature* **2004**, *428*, 911-918.
  34. Heliatek. *Heliatek erreicht neuen Organischen Photovoltaik Weltrekord mit einer Effizienz von 13,2%*. **2016**. <http://www.heliatek.com/de/presse/pressemitteilungen/details/heliatek-erreicht-neuen-organischen-photovoltaik-weltrekord-mit-einer-effizienz-von-132> (Zugriff am: 26.04.2017).
  35. James Martin / CNET. <https://www.cnet.com/news/what-you-should-know-about-flexible-displays-faq/> (Zugriff am: 26.04.2017).
  36. École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) / Richter Dahl Rocha / Fernando Guerra. <https://actu.epfl.ch/news/participation-to-the-15th-swiss-photovoltaic-congr/> (Zugriff am: 26.04.2017).
  37. OLED-info, The OLED Experts. *Konica Minolta break their own record with world's most efficient OLED panel (139 lm/W)*. **2014**. <https://www.oled-info.com/konica-minolta-break-their-own-record-worlds-most-efficient-oled-panel-139-lmw> (Zugriff am: 27.04.2017).
  38. Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **2015**.
  39. Pingel, P.; Zen, A.; Abellon, R. D.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Neher, D. Temperature-Resolved Local and Macroscopic Charge Carrier Transport in Thin P3HT Layers. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2286-2295.



40. Paquin, F.; Latini, G.; Sakowicz, M.; Karsenti, P. L.; Wang, L. J.; Beljonne, D.; Stingelin, N.; Silva, C. Charge Separation in Semicrystalline Polymeric Semiconductors by Photoexcitation: Is the Mechanism Intrinsic or Extrinsic? *Physical Review Letters* **2011**, *106*, 197401.
41. Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. Control of Aggregate Formation in Poly(3-hexylthiophene) by Solvent, Molecular Weight, and Synthetic Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 442-453.
42. Paquin, F.; Rivnay, J.; Salleo, A.; Stingelin, N.; Silva-Acuna, C. Multi-Phase Microstructures Drive Exciton Dissociation in Neat Semicrystalline Polymeric Semiconductors. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 10715-10722.
43. Schwartz, B. J. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. *Annual Review of Physical Chemistry* **2003**, *54*, 141-172.
44. Herrmann, D.; Niesar, S.; Scharsich, C.; Köhler, A.; Stutzmann, M.; Riedle, E. Role of Structural Order and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18220-18233.
45. Rogers, J. T.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Bazan, G. C. Structural Order in Bulk Heterojunction Films Prepared with Solvent Additives. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 2284-2288.
46. Hayer, A.; Khan, A. L. T.; Friend, R. H.; Köhler, A. Morphology Dependence of the Triplet Excited State Formation and Absorption in Polyfluorene. *Physical Review B* **2005**, *71*, 241302.
47. Köhler, A.; Hoffmann, S. T.; Bäessler, H. An Order-Disorder Transition in the Conjugated Polymer MEH-PPV. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11594-11601.
48. Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. Control of Aggregate Formation in Poly(3-hexylthiophene) by Solvent, Molecular Weight, and Synthetic Method. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2012**, *50*, 442-453.
49. Koch, F. P. V.; Rivnay, J.; Foster, S.; Muller, C.; Downing, J. M.; Buchaca-Domingo, E.; Westacott, P.; Yu, L. Y.; Yuan, M. J.; Baklar, M., et al. The Impact of Molecular Weight on Microstructure and Charge Transport in Semicrystalline Polymer Semiconductors - Poly(3-hexylthiophene), a Model Study. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38*, 1978-1989.
50. Liu, Y. H.; Zhao, J. B.; Li, Z. K.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H. W.; Jiang, K.; Lin, H. R.; Ade, H.; Yan, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Nature Communications* **2014**, *5*, 5293.

51. Botiz, I.; Stingelin, N. Influence of Molecular Conformations and Microstructure on the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers. *Materials* **2014**, *7*, 2273-2300.
52. Tremel, K.; Ludwigs, S. Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. *Advances in Polymer Science* **2014**, *265*, 39-82.
53. Unger, T.; Panzer, F.; Consani, C.; Koch, F.; Brixner, T.; Bässler, H.; Köhler, A. Ultrafast Energy Transfer between Disordered and Highly Planarized Chains of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV). *Acs Macro Letters* **2015**, *4*, 412-416.
54. Rudnick, A. A.; Bagnich, S.; Wagner, D.; Athanasopoulous, S.; Strohriegl, P.; Köhler, A. The Influence of Torsion on Excimer Formation in Bipolar Host Materials for Blue Phosphorescent OLEDs. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 214906.
55. Panzer, F.; Bässler, H.; Köhler, A. Temperature Induced Order-Disorder Transition in Solutions of Conjugated Polymers Probed by Optical Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 114-125.
56. Bässler, H.; Köhler, A. Charge Transport in Organic Semiconductors. *Topics in Current Chemistry* **2012**, *312*, 1-66.
57. Brown, P. J.; Thomas, D. S.; Köhler, A.; Wilson, J. S.; Kim, J. S.; Ramsdale, C. M.; Sirringhaus, H.; Friend, R. H. Effect of Interchain Interactions on the Absorption and Emission of Poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* **2003**, *67*, 064203.
58. Scharsich, C.; Fischer, F. S. U.; Wilma, K.; Hildner, R.; Ludwigs, S.; Köhler, A. Revealing Structure Formation in PCPDTBT by Optical Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 1416-1430.
59. Kahle, F. J.; Bauer, I.; Strohriegl, P.; Köhler, A. Influence of Crosslinking on Charge Carrier Mobility in Crosslinkable Polyfluorene Derivatives. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2017**, *55*, 112-120.
60. Noriega, R.; Rivnay, J.; Vandewal, K.; Koch, F. P. V.; Stingelin, N.; Smith, P.; Toney, M. F.; Salleo, A. A General Relationship Between Disorder, Aggregation and Charge Transport in Conjugated Polymers. *Nature Materials* **2013**, *12*, 1038-1044.
61. Kohn, P.; Rong, Z. X.; Scherer, K. H.; Sepe, A.; Sommer, M.; Müller-Buschbaum, P.; Friend, R. H.; Steiner, U.; Hüttner, S. Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4002-4013.
62. Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F. G.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Muller, E.; Colsmann, A.; Scharfer, P., et al. Moving through the Phase Diagram: Morphology Formation in Solution Cast Polymer-Fullerene Blend Films for Organic Solar Cells. *Acs Nano* **2011**, *5*, 8579-8590.

- 
63. Knaapila, M.; Monkman, A. P. Methods for Controlling Structure and Photophysical Properties in Polyfluorene Solutions and Gels. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1090-1108.
64. Panzer, F.; Bässler, H.; Lohwasser, R.; Thelakkat, M.; Köhler, A. The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order-Disorder Transition in Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2742-2747.
65. Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer: Berlin, Heidelberg, Germany, **2006**.
66. Bruice, P. Y. *Organische Chemie. Studieren kompakt. 5. aktualisierte Auflage*. Pearson Studium: München, Germany, **2011**.
67. Mikhnenko, O. V.; Blom, P. W. M.; Nguyen, T.-Q. Exciton Diffusion in Organic Semiconductors. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8*, 1867-1888.
68. Moore, J. W.; Stanitski, C. L.; Jurs, P. C. *Chemistry: The Molecular Science; 2<sup>nd</sup> edition*. Thompson Brooks/Cole: Belmont, United States, **2005**.
69. Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization*. CRC Press: Boca Raton, United States, **2007**.
70. Pope, M.; Swenberg, H. E. *Electronic Processes in Organic Crystals*. Clarendon Press: Oxford, United Kingdom, **1982**.
71. Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books: Sausalito, United States, **1991**.
72. Schubert, M.; Dolfen, D.; Frisch, J.; Roland, S.; Steyrleuthner, R.; Stiller, B.; Chen, Z. H.; Scherf, U.; Koch, N.; Facchetti, A., et al. Influence of Aggregation on the Performance of All-Polymer Solar Cells Containing Low-Bandgap Naphthalenediimide Copolymers. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 369-380.
73. Kearwell, A.; Wilkinson, F. *Transfer and Storage of Energy by Molecules*. John Wiley & Sons Ltd.: New York, United States, **1969**.
74. Bässler, H.; Schweitzer, B. Site-Selective Fluorescence Spectroscopy of Conjugated Polymers and Oligomers. *Accounts of Chemical Research* **1999**, *32*, 173-182.
75. Ho, P. K. H.; Kim, J. S.; Tessler, N.; Friend, R. H. Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene)-Silica Nanocomposites: Evidence for Dual Emission by Franck-Condon Analysis. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2709-2720.
76. Gierschner, J.; Cornil, J.; Egelhaaf, H. J. Optical Bandgaps of  $\pi$ -Conjugated Organic Materials at the Polymer Limit: Experiment and Theory. *Advanced Materials* **2007**, *19*, 173-191.
77. Heimel, G.; Daghofer, M.; Gierschner, J.; List, E. J. W.; Grimsdale, A. C.; Müllen, K.; Beljonne, D.; Brédas, J. L.; Zojer, E. Breakdown of the Mirror Image Symmetry in the

- Optical Absorption/Emission Spectra of Oligo(Para-Phenylene)s. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 054501.
78. Strickler, S. J.; Berg, R. A. Relationship between Absorption Intensity and Fluorescence Lifetime of Molecules. *Journal of Chemical Physics* **1962**, *37*, 814-822.
  79. Khan, A. L. T.; Banach, M. J.; Köhler, A. Control of  $\beta$ -Phase Formation in Polyfluorene Thin Films via Franck-Condon Analysis. *Synthetic Metals* **2003**, *139*, 905-907.
  80. Saidani, M. A.; Benfredj, A.; Ben Hamed, Z.; Romdhane, S.; Ulbricht, C.; Egbe, D. A. M.; Bouchriha, H. Franck-Condon Analysis of the Photoluminescence Spectra of a Triple-Bond Containing Polymer as a Solution and as a Thin Film. *Synthetic Metals* **2013**, *184*, 83-85.
  81. Khan, A. L. T.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Banach, M. J.; Köhler, A. Morphology-Dependent Energy Transfer Within Polyfluorene Thin Films. *Physical Review B* **2004**, *69*, 085201.
  82. Kanemoto, K.; Sudo, T.; Akai, I.; Hashimoto, H.; Karasawa, T.; Aso, Y.; Otsubo, T. Intrachain Photoluminescence Properties of Conjugated Polymers as Revealed by Long Oligothiophenes and Polythiophenes Diluted in an Inactive Solid Matrix. *Physical Review B* **2006**, *73*, 235203.
  83. Hoffmann, S. T.; Scheler, E.; Koenen, J. M.; Forster, M.; Scherf, U.; Strohriegel, P.; Bäessler, H.; Köhler, A. Triplet Energy Transfer in Conjugated Polymers. III. An Experimental Assessment Regarding the Influence of Disorder on Polaronic Transport. *Physical Review B* **2010**, *81*, 165208.
  84. Hoffmann, S. T.; Bäessler, H.; Köhler, A. What Determines Inhomogeneous Broadening of Electronic Transitions in Conjugated Polymers? *Journal of Physical Chemistry B* **2010**, *114*, 17037-17048.
  85. Reish, M. E.; Huff, G. S.; Lee, W.; Uddin, M. A.; Barker, A. J.; Gallaher, J. K.; Hodgkiss, J. M.; Woo, H. Y.; Gordon, K. C. Thermochromism, Franck-Condon Analysis and Interfacial Dynamics of a Donor-Acceptor Copolymer with a Low Band Gap. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 2770-2779.
  86. Inganäs, O.; Salaneck, W. R.; Osterholm, J. E.; Laakso, J. Thermochromic and Solvatochromic Effects in Poly(3-Hexylthiophene). *Synthetic Metals* **1988**, *22*, 395-406.
  87. Kitts, C. C.; Vanden Bout, D. A. The Effect of Solvent Quality on the Chain Morphology in Solutions of Poly(9,9'-dioctylfluorene). *Polymer* **2007**, *48*, 2322-2330.
  88. Cossiello, R. F.; Susman, M. D.; Aramendia, P. F.; Atvars, T. D. Z. Study of Solvent-Conjugated Polymer Interactions by Polarized Spectroscopy: MEH-PPV and Poly(9,9'-dioctylfluorene-2,7-diyl). *Journal of Luminescence* **2010**, *130*, 415-423.

89. Bencheikh, F.; Duche, D.; Ruiz, C. M.; Simon, J. J.; Escoubas, L. Study of Optical Properties and Molecular Aggregation of Conjugated Low Band Gap Copolymers: PTB7 and PTB7-Th. *Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 24643-24648.
90. Love, J. A.; Proctor, C. M.; Liu, J.; Takacs, C. J.; Sharenko, A.; van der Poll, T. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5019-5026.
91. Sharenko, A.; Gehrig, D.; Laquai, F.; Nguyen, T.-Q. The Effect of Solvent Additive on the Charge Generation and Photovoltaic Performance of a Solution-Processed Small Molecule: Perylene Diimide Bulk Heterojunction Solar Cell. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 4109-4118.
92. Kasha, M. Energy Transfer Mechanisms and Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiation Research* **1963**, *20*, 55.
93. Kasha, M.; Rawls, H. R.; Asraf, E.-B., M. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry* **1965**, *11*, 371.
94. Jelley, E. E. Spectral Absorption and Fluorescence of Dyes in the Molecular State. *Nature Communications* **1936**, *138*, 1009.
95. Scheibe, G. Über die Veränderlichkeit der Absorptionsspektren in Lösungen und die Nebenvalenzen als ihre Ursache. *Angewandte Chemie* **1937**, *50*, 212.
96. Spano, F. C. Modeling Disorder in Polymer Aggregates: The Optical Spectroscopy of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 234701.
97. Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 429-439.
98. Yamagata, H.; Spano, F. C. Interplay Between Intrachain and Interchain Interactions in Semiconducting Polymer Assemblies: The HJ-Aggregate Model. *Journal of Chemical Physics* **2012**, *136*, 184901.
99. Yamagata, H.; Pochas, C. M.; Spano, F. C. Designing J- and H-Aggregates Through Wave Function Overlap Engineering: Applications to Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 14494-14503.
100. Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477-500.
101. McRae, E. G.; Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability Upon Aggregation of Dye Molecules. *Journal of Chemical Physics* **1958**, *28*, 721-722.
102. Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 163306.

103. Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene. *Physical Review Letters* **2007**, *98*, 206406.
104. Roehling, J. D.; Arslan, I.; Moulé, A. J. Controlling Microstructure in Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 2498-2506.
105. Niles, E. T.; Roehling, J. D.; Yamagata, H.; Wise, A. J.; Spano, F. C.; Moule, A. J.; Grey, J. K. J-Aggregate Behavior in Poly-3-hexylthiophene Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, *3*, 259-263.
106. Martin, T. P.; Wise, A. J.; Busby, E.; Gao, J.; Roehling, J. D.; Ford, M. J.; Larsen, D. S.; Moule, A. J.; Grey, J. K. Packing Dependent Electronic Coupling in Single Poly(3-hexylthiophene) H- and J-Aggregate Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 4478-4487.
107. Panzer, F. *Understanding the Impact of Order-Disorder Phenomena on the Optical Properties of Photoactive Semiconducting Materials*. Dissertation **2016**, Universität Bayreuth.
108. Strobl, G. *The Physics of Polymers*. Springer: Berlin, Germany, **1997**.
109. Keller, A.; Cheng, S. Z. D. The Role of Metastability in Polymer Phase Transitions. *Polymer* **1998**, *39*, 4461-4487.
110. Reiter, G. Model Experiments for a Molecular Understanding of Polymer Crystallization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2003**, *41*, 1869-1877.
111. Treat, N. D.; Chabinyc, M. L. Phase Separation in Bulk Heterojunctions of Semiconducting Polymers and Fullerenes for Photovoltaics. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 59-81.
112. Treat, N. D.; Westacott, P.; Stingelin, N. The Power of Materials Science Tools for Gaining Insights into Organic Semiconductors. *Annual Review of Materials Research* **2015**, *45*, 459-490.
113. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*. Vol. 2. Elsevier: New York, United States, **1976**.
114. Keller, A. Polymer Crystals. *Reports on Progress in Physics* **1968**, *31*, 623-704.
115. Ungar, G.; Stejny, J.; Keller, A.; Bidd, I.; Whiting, M. C. The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins - the Onset of Chain Folding. *Science* **1985**, *229*, 386-389.
116. Flory, P. J.; Yoon, D. Y. Molecular Morphology in Semi-Crystalline Polymers. *Nature* **1978**, *272*, 226-229.
117. Flory, P. J. On Morphology of Crystalline State in Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1962**, *84*, 2857-2867.

- 
118. Kim, Y.; Kim, G.; Lee, J.; Lee, K. Morphology Controlled Bulk-Heterojunction Layers of Fully Electro-Spray Coated Organic Solar Cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2012**, *105*, 272-279.
119. Peet, J.; Brocker, E.; Xu, Y.; Bazan, G. C. Controlled  $\beta$ -Phase Formation in Poly(9,9-din-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1882-1885.
120. Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *Journal of Chemical Physics* **1942**, *10*, 51-61.
121. Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, United States, **1953**.
122. Huggins, M. L. Solutions of Long-Chain Compounds. *Journal of Chemical Physics* **1941**, *9*, 440.
123. Okada, R.; Toyoshima, Y.; Fujita, H. Viscometric Test of the Theory of Kurata, Stockmayer and Roig for the Expansion of a Polymer Molecule. *Makromolekulare Chemie* **1963**, *59*, 137-149.
124. van der Poll, T. S.; Zhugayevych, A.; Chertkov, E.; Bakus, R. C.; Coughlin, J. E.; Teat, S. J.; Bazan, G. C.; Tretiak, S. Polymorphism of Crystalline Molecular Donors for Solution-Processed Organic Photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2700-2704.
125. McCulloch, I.; Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; MacDonald, I.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; Wagner, R.; Zhang, W. M., et al. Liquid-Crystalline Semiconducting Polymers with High Charge-Carrier Mobility. *Nature Materials* **2006**, *5*, 328-333.
126. Heeney, M.; Bailey, C.; Genevicius, K.; Shkunov, M.; Sparrowe, D.; Tierney, S.; McCulloch, I. Stable Polythiophene Semiconductors Incorporating Thieno[2,3-b]thiophene. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 1078-1079.
127. Ihn, K. J.; Moulton, J.; Smith, P. Whiskers of Poly(3-Alkylthiophene)s. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1993**, *31*, 735-742.
128. Liu, J. H.; Arif, M.; Zou, J. H.; Khondaker, S. I.; Zhai, L. Controlling Poly(3-hexylthiophene) Crystal Dimension: Nanowhiskers and Nanoribbons. *Macromolecules* **2009**, *42*, 9390-9393.
129. Zhang, R.; Li, B.; Iovu, M. C.; Jeffries-EL, M.; Sauve, G.; Cooper, J.; Jia, S. J.; Tristram-Nagle, S.; Smilgies, D. M.; Lambeth, D. N., et al. Nanostructure Dependence of Field-Effect Mobility in Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Film Field Effect Transistors. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 3480-3481.
130. Mena-Osteritz, E.; Meyer, A.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Bäuerle, P. Two-Dimensional Crystals of Poly(3-alkylthiophene)s: Direct

- Visualization of Polymer Folds in Submolecular Resolution. *Angewandte Chemie International Edition* **2000**, *39*, 2680-2684.
131. Kim, D. H.; Han, J. T.; Park, Y. D.; Jang, Y.; Cho, J. H.; Hwang, M.; Cho, K. Single-Crystal Polythiophene Microwires Grown by Self-Assembly. *Advanced Materials* **2006**, *18*, 719-723.
  132. Rahimi, K.; Botiz, I.; Stingelin, N.; Kayunkid, N.; Sommer, M.; Koch, F. P. V.; Nguyen, H.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Brinkmann, M., et al. Controllable Processes for Generating Large Single Crystals of Poly(3-hexylthiophene). *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11131-11135.
  133. Brinkmann, M.; Hartmann, L.; Kayunkid, N.; Djurado, D. Understanding the Structure and Crystallization of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) from the Perspective of Epitaxy. *Advances in Polymer Science* **2014**, *265*, 83-106.
  134. Virkar, A. A.; Mannsfeld, S.; Bao, Z. A.; Stingelin, N. Organic Semiconductor Growth and Morphology Considerations for Organic Thin-Film Transistors. *Advanced Materials* **2010**, *22*, 3857-3875.
  135. Crossland, E. J. W.; Rahimi, K.; Reiter, G.; Steiner, U.; Ludwigs, S. Systematic Control of Nucleation Density in Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 518-524.
  136. Brinkmann, M. Structure and Morphology Control in Thin Films of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2011**, *49*, 1218-1233.
  137. Blasini, D. R.; Rivnay, J.; Smilgies, D. M.; Slinker, J. D.; Flores-Torres, S.; Abruna, H. D.; Malliaras, G. G. Observation of Intermediate-Range Order in a Nominally Amorphous Molecular Semiconductor Film. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1458-1461.
  138. Watts, B.; Schuettfort, T.; McNeill, C. R. Mapping of Domain Orientation and Molecular Order in Polycrystalline Semiconducting Polymer Films with Soft X-Ray Microscopy. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 1122-1131.
  139. Collins, B. A.; Cochran, J. E.; Yan, H.; Gann, E.; Hub, C.; Fink, R.; Wang, C.; Schuettfort, T.; McNeill, C. R.; Chabinyc, M. L., et al. Polarized X-ray Scattering Reveals Non-Crystalline Orientational Ordering in Organic Films. *Nature Materials* **2012**, *11*, 536-543.
  140. Love, J. A.; Nagao, I.; Huang, Y.; Kuik, M.; Gupta, V.; Takacs, C. J.; Coughlin, J. E.; Qi, L.; van der Poll, T. S.; Kramer, E. J., et al. Silaindacenodithiophene-based molecular donor: morphological features and use in the fabrication of compositionally tolerant, high-efficiency bulk heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3597-3606.
  141. Rogers, J. T.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J. Time-Resolved Structural Evolution of Additive-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 2884-2887.



142. Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619-3623.
143. Redecker, M.; Bradley, D. D. C.; Inbasekaran, M.; Woo, E. P. Mobility Enhancement Through Homogeneous Nematic Alignment of a Liquid-Crystalline Polyfluorene. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 1400-1402.
144. Sanchez, I. C. Phase-Transition Behavior of the Isolated Polymer-Chain. *Macromolecules* **1979**, *12*, 980-988.
145. Kolinski, A.; Skolnick, J.; Yaris, R. The Collapse Transition of Semiflexible Polymers - a Monte-Carlo Simulation of a Model System. *Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 3585-3597.
146. Panzer, F.; Sommer, M.; Bassler, H.; Thelakkat, M.; Kohler, A. Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1543-1553.
147. Liu, X. L.; Hüttner, S.; Rong, Z. X.; Sommer, M.; Friend, R. H. Solvent Additive Control of Morphology and Crystallization in Semiconducting Polymer Blends. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 669-674.
148. Despotopoulou, M. M.; Frank, C. W.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. Kinetics of Chain Organization in Ultrathin Poly(di-n-hexylsilane) Films. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5797-5804.
149. Chen, S. H.; Su, A. C.; Han, S. R.; Chen, S. A.; Lee, Y. Z. Molecular Aggregation and Luminescence Properties of Bulk Poly(2,5-di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules* **2004**, *37*, 181-186.
150. Collison, C. J.; Rothberg, L. J.; Treemanekarn, V.; Li, Y. Conformational Effects on the Photophysics of Conjugated Polymers: A Two Species Model for MEH-PPV Spectroscopy and Dynamics. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2346-2352.
151. Wu, Z. Y.; Petzold, A.; Henze, T.; Thurn-Albrecht, T.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Thelakkat, M. Temperature and Molecular Weight Dependent Hierarchical Equilibrium Structures in Semiconducting Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2010**, *43*, 4646-4653.
152. Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P., et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
153. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Toney, M. F. Highly Oriented Crystals at the Buried Interface in Polythiophene Thin-Film Transistors. *Nature Materials* **2006**, *5*, 222-228.
154. Zen, A.; Pflaum, J.; Hirschmann, S.; Zhuang, W.; Jaiser, F.; Asawapirom, U.; Rabe, J. P.; Scherf, U.; Neher, D. Effect of Molecular Weight and Annealing of Poly(3-

- hexylthiophene)s on the Performance of Organic Field-Effect Transistors. *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 757-764.
155. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J.; Toney, M. F. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3312-3319.
  156. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519-1522.
  157. Zen, A.; Saphiannikova, M.; Neher, D.; Grenzer, J.; Grigorian, S.; Pietsch, U.; Asawapirom, U.; Janietz, S.; Scherf, U.; Lieberwirth, I., et al. Effect of Molecular Weight on the Structure and Crystallinity of Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2006**, *39*, 2162-2171.
  158. Chang, J. F.; Sun, B. Q.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Solling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772-4776.
  159. McCullough, R. D.; Tristramnagle, S.; Williams, S. P.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M. Self-Orienting Head-to-Tail Poly(3-Alkylthiophenes) - New Insights on Structure-Property Relationships in Conducting Polymers. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 4910-4911.
  160. Sirringhaus, H.; Wilson, R. J.; Friend, R. H.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P.; Grell, M.; Bradley, D. D. C. Mobility Enhancement in Conjugated Polymer Field-Effect Transistors Through Chain Alignment in a Liquid-Crystalline Phase. *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 406-408.
  161. Verilhac, J. M.; LeBlevenec, G.; Djurado, D.; Rieutord, F.; Chouiki, M.; Travers, J. P.; Pron, A. Effect of Macromolecular Parameters and Processing Conditions on Supramolecular Organisation, Morphology and Electrical Transport Properties in Thin Layers of Regioregular Poly(3-hexylthiophene). *Synthetic Metals* **2006**, *156*, 815-823.
  162. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing with Alkane Dithiols. *Nature Materials* **2007**, *6*, 497-500.
  163. Peet, J.; Cho, N. S.; Lee, S. K.; Bazan, G. C. Transition from Solution to the Solid State in Polymer Solar Cells Cast from Mixed Solvents. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8655-8659.
  164. Salim, T.; Wong, L. H.; Brauer, B.; Kukreja, R.; Foo, Y. L.; Bao, Z. N.; Lam, Y. M. Solvent Additives and Their Effects on Blend Morphologies of Bulk Heterojunctions. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 242-250.
  165. Zhu, Y.; Tour, J. M. Organic Light-Emitting Diodes Non-Oxide Boost. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 72-73.

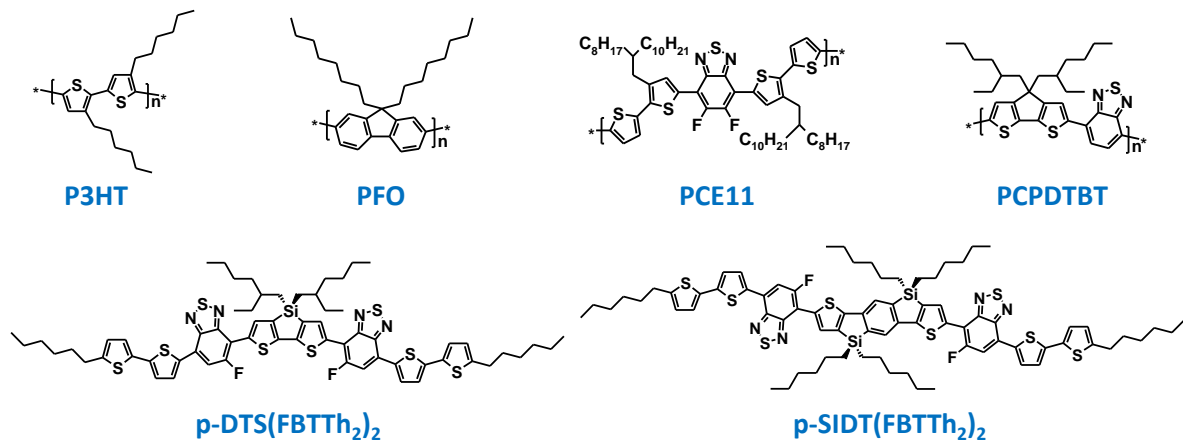
166. Chen, H. Y.; Hou, J. H.; Zhang, S. Q.; Liang, Y. Y.; Yang, G. W.; Yang, Y.; Yu, L. P.; Wu, Y.; Li, G. Polymer Solar Cells with Enhanced Open-Circuit Voltage and Efficiency. *Nature Photonics* **2009**, *3*, 649-653.
167. Arca, F.; Loch, M.; Lugli, P. Enhancing Efficiency of Organic Bulkheterojunction Solar Cells by Using 1,8-Diiodooctane as Processing Additive. *Ieee Journal of Photovoltaics* **2014**, *4*, 1560-1565.
168. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C-61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3734-3765.
169. Clarke, T. M.; Peet, J.; Lungenschmied, C.; Drolet, N.; Lu, X. H.; Ocko, B. M.; Mozer, A. J.; Loi, M. A. The Role of Emissive Charge Transfer States in Two Polymer-Fullerene Organic Photovoltaic Blends: Tuning Charge Photogeneration Through the Use of Processing Additives. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 12583-12593.
170. Yao, Y.; Hou, J. H.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. Effect of Solvent Mixture on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 1783-1789.
171. Buchaca-Domingo, E.; Ferguson, A. J.; Jamieson, F. C.; McCarthy-Ward, T.; Shoaee, S.; Tumbleston, J. R.; Reid, O. G.; Yu, L.; Madec, M. B.; Pfannmöller, M., et al. Additive-Assisted Supramolecular Manipulation of Polymer:Fullerene Blend Phase Morphologies and its Influence on Photophysical Processes. *Materials Horizons* **2014**, *1*, 270-279.
172. Venkatesan, S.; Ngo, E. C.; Chen, Q. L.; Dubey, A.; Mohammad, L.; Adhikari, N.; Mitul, A.; Qiao, Q. Q. Benzothiadiazole-Based Polymer for Single and Double Junction Solar Cells with High Open Circuit Voltage. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7093-7100.
173. Lee, J. K.; Coates, N. E.; Cho, S.; Cho, N. S.; Moses, D.; Bazan, G. C.; Lee, K.; Heeger, A. J. Efficacy of TiO(x) Optical Spacer in Bulk-Heterojunction Solar Cells Processed with 1,8-Octanedithiol. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 243308.
174. Moulé, A. J.; Meerholz, K. Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 240-245.
175. Chen, F. C.; Tseng, H. C.; Ko, C. J. Solvent Mixtures for Improving Device Efficiency of Polymer Photovoltaic Devices. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 103316.
176. Mitzi, D. B.; Kosbar, L. L.; Murray, C. E.; Copel, M.; Afzali, A. High-Mobility Ultrathin Semiconducting Films Prepared by Spin Coating. *Nature* **2004**, *428*, 299-303.
177. Zhang, F. J.; Di, C. A.; Berdunov, N.; Hu, Y. Y.; Hu, Y. B.; Gao, X. K.; Meng, Q.; Sirringhaus, H.; Zhu, D. B. Ultrathin Film Organic Transistors: Precise Control of Semiconductor Thickness via Spin-Coating. *Advanced Materials* **2013**, *25*, 1401-1407.

178. Sele, C. W.; Kjellander, B. K. C.; Niesen, B.; Thornton, M. J.; van der Putten, J. B. P. H.; Myny, K.; Wondergem, H. J.; Moser, A.; Resel, R.; van Breemen, A. J. J. M., et al. Controlled Deposition of Highly Ordered Soluble Acene Thin Films: Effect of Morphology and Crystal Orientation on Transistor Performance. *Advanced Materials* **2009**, *21*, 4926-4931.
179. Bao, Z.; Dodabalapur, A.; Lovinger, A. J. Soluble and Processable Regioregular Poly(3-hexylthiophene) for Thin Film Field-Effect Transistor Applications with High Mobility. *Applied Physics Letters* **1996**, *69*, 4108-4110.
180. Yang, H. C.; Shin, T. J.; Yang, L.; Cho, K.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. N. Effect of Mesoscale Crystalline Structure on the Field-Effect Mobility of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) in Thin-Film Transistors. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 671-676.
181. Yang, H. H.; LeFevre, S. W.; Ryu, C. Y.; Bao, Z. N. Solubility-Driven Thin Film Structures of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Using Volatile Solvents. *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 172116.
182. DeLongchamp, D. M.; Vogel, B. M.; Jung, Y.; Gurau, M. C.; Richter, C. A.; Kirillov, O. A.; Obrzut, J.; Fischer, D. A.; Sambasivan, S.; Richter, L. J., et al. Variations in Semiconducting Polymer Microstructure and Hole Mobility with Spin-Coating Speed. *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 5610-5612.
183. Wang, G. M.; Swensen, J.; Moses, D.; Heeger, A. J. Increased Mobility from Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Field-Effect Transistors. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 6137-6141.
184. Ariu, M.; Lidzey, D. G.; Sims, M.; Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Bradley, D. D. C. The Effect of Morphology on the Temperature-Dependent Photoluminescence Quantum Efficiency of the Conjugated Polymer Poly(9, 9-dioctylfluorene). *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14*, 9975-9986.
185. Cadby, A. J.; Lane, P. A.; Mellor, H.; Martin, S. J.; Grell, M.; Giebeler, C.; Bradley, D. D. C.; Wohlgenannt, M.; An, C.; Vardeny, Z. V. Film Morphology and Photophysics of Polyfluorene. *Physical Review B* **2000**, *62*, 15604-15609.
186. Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D.; Nelson, J. Morphology Evolution via Self-Organization and Lateral and Vertical Diffusion in Polymer:Fullerene Solar Cell Blends. *Nature Materials* **2008**, *7*, 158-164.
187. Yang, X. N.; Loos, J.; Veenstra, S. C.; Verhees, W. J. H.; Wienk, M. M.; Kroon, J. M.; Michels, M. A. J.; Janssen, R. A. J. Nanoscale Morphology of High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Letters* **2005**, *5*, 579-583.
188. Heffner, G. W.; Pearson, D. S. Molecular Characterization of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **1991**, *24*, 6295-6299.

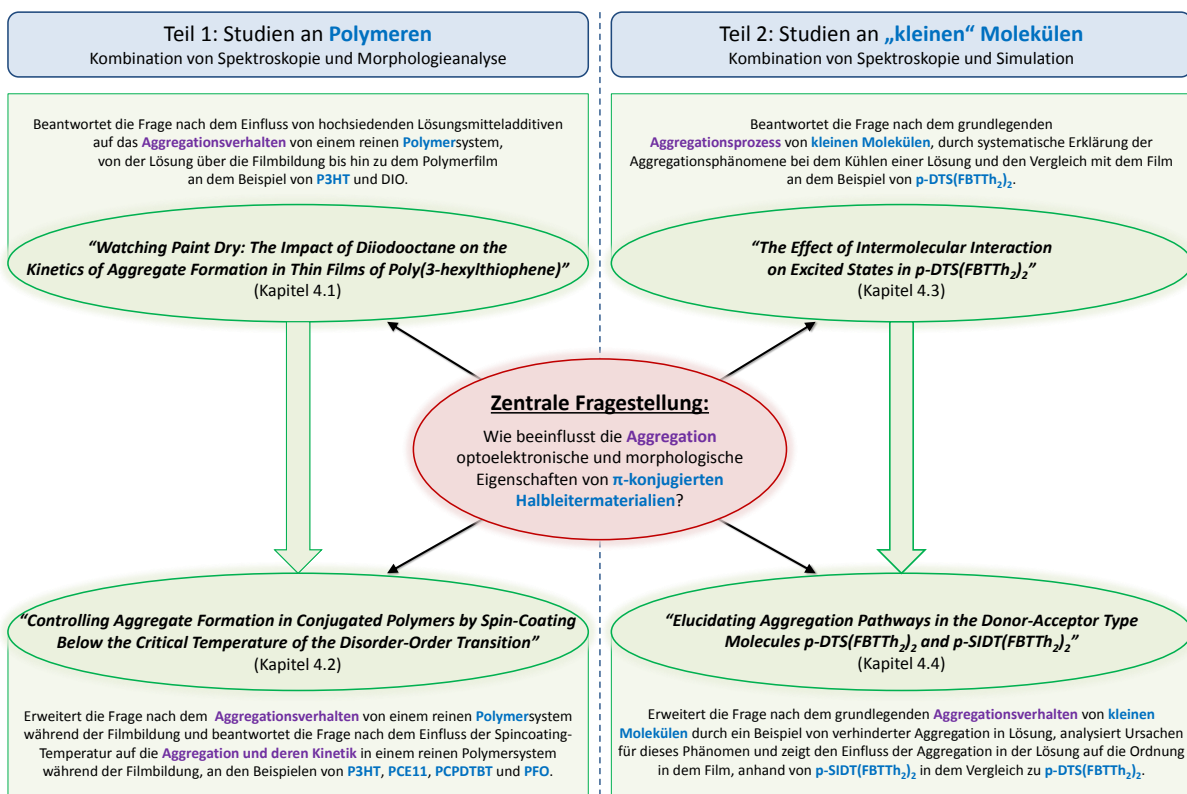
### 3. Überblick über die Publikationen

Es ist bekannt, dass die Funktionsfähigkeit und Effizienz von organischen Bauelementen entscheidend von der Morphologie und Ordnung in dem organischen Film der photoaktiven Schicht und somit von der Aggregation der organischen Halbleitermaterialien beeinflusst wird. Denn die Transportgüte und die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination oder Dissoziation der Ladungsträger hängen sensibel von der Delokalisierung angeregter Zustände innerhalb der organischen Materialien ab. Trotz der zahlreichen verschiedenen Studien sind die Natur und der generelle Mechanismus der Aggregatbildung von organischen Halbleitern bisher wenig verstanden und viele Fragen hierzu bleiben ungeklärt. Wie kann Ordnung beziehungsweise Unordnung kontrolliert erzeugt werden, wie läuft die Aggregation ab und zu welchem Grad lassen sich  $\pi$ -konjugierte Halbleiter aggregieren? Die Beantwortung derartiger Fragen ist für eine gezielte Verbesserung und Weiterentwicklung der organischen Bauelemente erforderlich. Aus diesem Grund ist das übergeordnete Ziel der vorliegenden Doktorarbeit, neues Wissen über den generellen Mechanismus der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien zu generieren und dessen Einfluss auf optoelektronische und morphologische Eigenschaften herauszustellen. Um dieses Ziel zu erreichen, liegt der Fokus auf der strukturierten Erforschung und gezielten Analyse des Aggregationsprozesses von polymerischen und molekularen elektronen-gebenden (Donator-)Materialien. Bei dem Filmbildungsprozess bestimmt die Aggregation des Donator-Materials in den meisten Fällen die Anlagerung des elektronen-aufnehmenden Akzeptor-Materials und ist daher entscheidend für die resultierende Film-Morphologie. Dabei werden Parameter wie Temperatur, Lösungskonzentration, Lösungsmittel und Lösungsmitteladditiv variiert und die Auswirkungen auf den Aggregationsprozess der Halbleitermaterialien in drei Szenarien untersucht: In der Lösung, bei der Filmbildung und in dem dünnen Film. Die chemischen Strukturformeln und die vollständigen Namen der verwendeten organischen Halbleitermaterialien befinden sich in Abbildung 11.

Die vorliegende Dissertation setzt sich, wie Abbildung 12 schematisch zeigt, kumulativ aus vier Publikationen zusammen und kann in zwei Teile untergliedert werden: In dem ersten Teil befassen sich die Publikationen der Kapitel 4.1 und 4.2 mit dem Aggregationsverhalten und der Aggregationskinetik von einem reinen Polymersystem unter dem Einfluss eines Lösungsmitteladditivs und der Spincoating-Temperatur an den Beispielen der  $\pi$ -konjugierten Polymere P3HT, PCE11, PCPDTBT und PFO. In dem zweiten Teil fokussieren sich die Publikationen in Kapitel 4.3 und 4.4 auf den Aggregationsmechanismus von löslichen „kleinen“ donor-akzeptor-artigen Molekülen, im Wesentlichen bei dem Kühlen einer Lösung anhand der Beispiele p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Der experimentelle Schwerpunkt liegt in dem ersten Teil auf der Kombination von Spektroskopie und Morphologieanalyse und in dem zweiten Teil auf der Kombination von Spektroskopie und Simulation.



**Abbildung 11:** Chemische Strukturformeln der in dieser Doktorarbeit verwendeten organischen Halbleitermaterialien: Die Homopolymere Poly(3-hexyl-thiophene-2,5-diyl) in der regioregulären Form, kurz **P3HT**, und Poly(9,9-di-n-octylfluorene), kurz **PFO**. Die donor-akzeptor-artigen Copolymere Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)], kurz **PffBT4T-2OD** („**PCE11**“), und poly{[4,4-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta-(2,1-b;3,4-b')dithiophen]-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzo-thiadiazole)-4,7-diyl}, kurz **PCPDTBT**. Die „kleinen“ donor-akzeptor-artigen Moleküle 7,7'-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole], abgekürzt mit **p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** („**T1**“), und Benzo[1,2-b:4,5-b]bis[4,4'-dihexyl-4H-silolo[3,2-b]thiophene-2,2'-diyl]bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)-benzo[c][1,2,5]thiadiazole, kurz **p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** („**H1**“).



**Abbildung 12:** Schematischer Überblick über die Publikationen der kumulativen Dissertation.

Auf die einzelnen Publikationen der beiden Teile dieser Dissertation wird im Folgenden in zwei Schritten eingegangen. Dabei beginnt Kapitel 3.1 damit, für jede Publikation die zentrale Fragestellung vorzustellen, den wesentlichen Inhalt kurz anhand der physikalischen Kernaussagen zu beschreiben und eine Einordnung in den Gesamtzusammenhang der Dissertation und der organischen Halbleiterforschung im Allgemeinen zu geben. Die Verknüpfungen zwischen den einzelnen Publikationen werden dabei explizit aufgezeigt. Anschließend stellt Kapitel 3.2 jede Publikation im Detail vor und arbeitet die physikalischen Kernaussagen heraus. Die verwendeten experimentellen Methoden sind in den einzelnen Publikationen in Kapitel 4 beschrieben.

### **3.1. Zentrale Fragestellung und Kernaussagen der Publikationen sowie Einordnung in den Gesamtzusammenhang**

Während der letzten beiden Jahrzehnte wurden organische Bulkheterojunction-Solarzellen, in denen die photoaktive Schicht aus einer Mischung von organischen Materialien besteht, hauptsächlich mit einem konjugierten Polymer als elektronen-gebendes Material und einem Fulleren-Derivat als elektronen-aufnehmendes Material hergestellt; denn die Komponenten lassen sich gut lösen, gut mischen und bilden glatte Filme mit geeigneten Morphologien. Das etablierte Standardsystem ist hierbei das Polymer Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) mit dem löslichen Fulleren-Derivat PCBM. P3HT ist seit Jahren ein beliebtes Polymer für die Forschung an  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien, wodurch bereits viel über P3HT bekannt ist. Neues Wissen über dieses Standard-Polymer ist nach wie vor besonders gefragt. Die Aggregation und Filmbildung des Polymers allein wurde bisher kaum untersucht, obwohl immer wieder festgestellt wurde, dass das Polymer in gemischten (Blend-)Systemen zuerst aggregiert und damit primär die Morphologie der photoaktiven Schicht von organischen Bauelementen bestimmt. Beispielsweise drängt die Aggregation von P3HT bei dem Filmbildungsprozess das PCBM in die amorphen Bereiche von P3HT, wohingegen die Kristallinität von P3HT kaum durch das PCBM beeinflusst wird. Die dünnen Filme für die funktionale Schicht von organischen Bauteilen werden häufig durch Lösungsprozessierungsmethoden hergestellt. In diesen Methoden können sich geordnete Strukturen während der Trocknung eines Films bilden und somit außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts. Diese Nicht-Gleichgewichts-Prozesse sind kompliziert und damit schwierig vorherzusagen. Aus den klassischen Polymerwissenschaften ist bekannt, dass die Aggregatbildung in dünnen Filmen nicht nur von thermodynamischen Parametern sondern auch von der Kinetik der Aggregatbildung abhängt, und das gilt auch für die Aggregatbildung von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien.

Die Publikationen der Kapitel 4.1 und 4.2 beschäftigen sich als erster Teil dieser Dissertation mit der gezielten Erforschung davon, wie sich Aggregate bilden und entwickeln, während ein Polymerfilm trocknet. Das ist wichtig, denn die Bildung von wohl-geordneten Aggregaten in

$\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien hat einen bedeutenden Einfluss auf die resultierende elektronische Struktur und erhöht beispielsweise die Effizienz der Ladungsträgertrennung, die ein Schlüsselprozess in der Effizienz von organischen Solarzellen ist, und die Mobilität von Ladungsträgern, welche die Leistung von organischen Feldeffekttransistoren bestimmt. Viele halbleitende Polymere bilden Filme, die Domänen mit geordneten, aggregierten und damit elektronisch wechselwirkenden Polymerketten enthalten, die in eine amorphe Matrix aus ungeordneten, nichtaggregierten und nur durch Van-der-Waals-Kräfte wechselwirkende Polymerketten eingebettet sind (siehe Kapitel 2). Eine Möglichkeit, um die Ordnung in den Aggregaten eines Polymerfilms zu erhöhen und dessen Morphologie zu beeinflussen, ist die Beimischung einer kleinen Menge eines hochsiedenden Lösungsmittels als Additiv zu einer Polymerlösung (siehe Kapitel 2.3). Obwohl sich diese Methode als eine weitverbreitete Vorgehensweise etabliert hat, um die Effizienz von organischen Solarzellen erfolgreich zu erhöhen, gibt es nur wenige Studien, die sich explizit auf den Mechanismus der Aggregatbildung eines Polymers und den Einfluss eines Lösungsmitteladditivs darauf fokussiert haben. Die Publikation in Kapitel 4.1 schließt diese Lücke. Bekanntermaßen wird in einem Polymerfilm aus Polyfluoren der Anteil an geordneter  $\beta$ -Phase erhöht, indem Lösungsmittel mit einem gleichen Löslichkeitsparameter aber mit einem höheren Siedepunkt verwendet werden. Hingegen wurde für das Polymer P3HT bisher angenommen, dass die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteladditiven, wie beispielsweise Diiodoktan (DIO), Oktandithiol oder Dichlorbenzol, nur einen geringfügigen Einfluss auf das reine Polymer hat, da sich der resultierende Aggregatgehalt in dem Polymerfilm nicht verändert. Die Studie in Kapitel 4.1 widerlegt diese Annahme. Zwar bleiben die optischen Spektren von P3HT in der Lösung sowie der Anteil an Aggregaten in dem aus der Lösung gesponnenen P3HT-Film bei der Zugabe einer geringen Menge an DIO zu der Polymerlösung im Wesentlichen tatsächlich unverändert. Dennoch resultiert aus der DIO-Additivierung im Vergleich zu dem System ohne DIO eine bedeutende Veränderung des Filmbildungsmechanismus und der Filmmorphologie.

Die Veröffentlichung in Kapitel 4.1 klärt systematisch die Frage, wie die Beimischung des hochsiedenden Lösungsmitteladditivs DIO zu einer Lösung von P3HT den Trocknungsprozess des Polymerfilms beeinflusst. Die Auswirkungen auf die optoelektronischen und morphologischen Eigenschaften werden in drei Szenarien gezeigt: In der Lösung, bei der Filmbildung und in dem dünnen Film. Eine Aggregation wird in dieser Studie durch das besonders in Laboratorien weitverbreitete Spincoating induziert, das zu der Herstellung von dünnen Filmen aus einer Probenlösung dient (siehe Kapitel 2.3). Für die Untersuchung von weiträumigen morphologischen Strukturen sowie der Nahordnung und Wechselwirkung der Polymerketten kommen diverse Methoden für Strukturuntersuchungen und optische Spektroskopie, die teilweise mit 600 nm orts aufgelöst oder in situ während des Spincoatings mit 60 ms zeitaufgelöst erfolgt, zum Einsatz. Entscheidend ist dabei, dass die Strukturuntersuchungen und die optoelektronische Probencharakterisierung an dem gleichen Materialsystem durchgeführt und direkt miteinander verknüpft werden. Die Studie generiert dadurch neue Einblicke und Erkenntnisse über die Aggregatbildung



und -entwicklung in P3HT während der Filmbildung unter dem Einfluss von DIO. Die Untersuchung der Kinetik der Aggregatbildung erfolgt dabei auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden bis mehreren Stunden.

Wie bereits oben erwähnt, ergeben sich durch die Zugabe von DIO in der Lösung von P3HT keine Veränderungen, in dem gesponnenen Polymerfilm hingegen schon. Die Aggregation und die zugehörigen optischen und morphologischen Änderungen während der Filmbildung spielen somit eine signifikante Rolle. Daher ist es in einem Zwischenschritt nötig, die Prozesse während des Spincoatings zu verstehen und dabei die Frage nach den spektralen Dynamiken und den Änderungen in der Morphologie durch DIO zu beantworten. Während des Spincoatings, das in dem Zeitrahmen von einer Minute stattfindet, zeigen sich drei wesentliche Zeitbereiche: In dem ersten Zeitbereich liegen die P3HT-Ketten nichtaggregiert und ungeordnet in der Lösung vor. In dem zweiten Zeitbereich findet eine Umwandlung von dem flüssigen Film in den festen Film statt und damit verbunden ein Unordnung-Ordnungs-Übergang. In dem dritten Zeitbereich ist der Polymerfilm fest. Ein derartiger Unordnung-Ordnungs-Übergang wird auch in anderen Studien beobachtet, beispielsweise bei dem Kühlen einer P3HT-Lösung (siehe Kapitel 2.3). Durch die Verwendung von DIO in der Studie in Kapitel 4.1 ergeben sich zwei bedeutende Veränderungen: (i) Die Aggregation setzt später ein und findet in einem kürzeren Zeitraum statt. (ii) Dabei geschieht die Aggregation in einem über die Polymerschicht verteilten allseitigen Verfestigungsprozess, anstatt in einer wandernden Verfestigungsfront. Durch die DIO-Additivierung ändert sich damit sowohl die Aggregationskinetik als auch der Aggregationsmechanismus von P3HT.

Die spektralen und morphologischen Veränderungen während des Spincoatings ergeben Änderungen in den optoelektronischen Eigenschaften des resultierenden P3HT-Films. Für eine quantitative Analyse dieser Veränderungen übernimmt die Veröffentlichung in Kapitel 4.1 eine aus vorherigen Studien bekannte Näherungsmethode, die es ermöglicht, die optischen Spektren eines Polymers in Lösung in die spektralen Beiträge der einzelnen Konformationen zu trennen, und überträgt sie auf Filmspektren. Die Analyse zeigt, dass der aus einer P3HT-Lösung mit DIO gesponnene Film, bei einem gleichen Aggregatanteil wie ein Film ohne DIO, Aggregate mit größerer Konjugationslänge und begleitender schwächerer exzitonischer Kopplung enthält. Das ist insbesondere für die Ladungsträgertrennung und somit für die Effizienz von organischen Solarzellen ein bedeutender Vorteil.

Durch die spektrale Analyse wird als überraschendes Ergebnis ein Emissionsanteil der nichtaggregierten Polymerketten in dem P3HT-Film mit DIO identifiziert. Auf dieser Grundlage führt die Publikation in Kapitel 4.1 eine neuartige Methode der orts aufgelösten Photolumineszenzkartierung (PLK) ein, welche die Variation in der Verteilung des Aggregatgehalts eines P3HT-Films abbildet. Diese Methode kann zukünftig auch auf andere Materialsysteme übertragen werden. Die PLK verbindet die Spektroskopie mit der Mikroskopie, wodurch gleichzeitig Informationen sowohl auf der mesoskopischen als auch auf der nanoskopischen Längenskala resultieren. Mithilfe der PLK zeigt sich, dass in dem

P3HT-Film, der mit DIO gesponnen wird, eine größere Phasenseparation zwischen aggregierten und nichtaggregierten Polymerketten ausgeprägt ist als in dem Film ohne DIO. Diese Phasenseparation äußert sich in einer Variation in der Verteilung des Aggregatgehalts auf der Mikrometerskala und kann durch den DIO-Gehalt in der Polymerlösung kontrolliert werden. Das ermöglicht es die Ausprägung der Morphologie gezielt zu steuern, eine erhöhte Ordnung zu induzieren und damit systematisch die Effizienz von organischen Bauelementen zu verbessern. Die gezielte Steuerung der Morphologie ist eine faszinierende Perspektive für die Polymerspektroskopie, die üblicherweise mit Unordnungsphänomenen zu kämpfen hat.

Die Studie in Kapitel 4.1 klärt auch die Frage, ob eine DIO-Additivierung die Entwicklung der Aggregate und der Morphologie in einem Polymerfilm auf einer längeren Zeitskala beeinflusst. Dabei ergibt sich eine wichtige Beobachtung: Der Aggregationsprozess und damit verbundene optoelektronische und morphologische Veränderungen in dem metastabilen Polymerfilm, der aus dem Spincoating mit DIO resultiert, dauern nach der Verfestigung über mehrere Stunden und Tage fort. Dieser wichtige Effekt muss bei der Präparation von Polymerfilmen beachtet werden, da sich dadurch sowohl die Morphologie als auch die optoelektronischen Eigenschaften des Films ändern.

Zusammenfassend schafft die Publikation in Kapitel 4.1 durch gezielte und systematische Analysen neue Einblicke und Erkenntnisse über die Aggregatbildung und -entwicklung während des Trocknungsprozesses eines P3HT-Films unter dem Einfluss des Lösungsmitteladditivs DIO und über die Auswirkungen auf dessen optoelektronische und morphologische Eigenschaften. Die erzielten Ergebnisse tragen aus einer neuen Perspektive dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären. Die gewonnenen Erkenntnisse erklären und sensibilisieren für durch das Lösungsmitteladditiv verursachte Veränderungen, die bisher trotz der standardmäßigen Verwendung von Lösungsmitteladditiven größtenteils unbekannt waren. Das ist ein wesentlicher Schritt für die kontrollierte und gezielte Optimierung von Filmen auch von anderen semikristallinen Polymeren und damit für die Verbesserung der Stabilität und Effizienz von organischen Bauelementen.

Neben der Vorbehandlung einer Polymerlösung, beispielsweise mit Lösungsmitteladditiven (wie in der Studie in Kapitel 4.1), kann die Ordnung in den Aggregaten eines Polymerfilms durch die Nachbehandlung der prozessierten Filme erhöht werden, wie zum Beispiel durch thermisches Tempern oder Tempern mit Lösungsmitteldampf (siehe Kapitel 2.3). Derartige Methoden sind jedoch mit einem zeitaufwendigen Schritt verbunden, den man gerne vermeiden möchte, um das Potenzial der Lösungsprozessierung von halbleitenden organischen Materialien in einem industriellen Kontext gänzlich auszuschöpfen. Die Veröffentlichung in Kapitel 4.2 präsentiert eine neue, systematische Lösungsprozessierungsmethode, mit der die Morphologie und die Ordnung in den Aggregaten eines Polymerfilms *ohne* eine Vor- oder Nachbehandlung kontrolliert werden kann: Das Spincoating unterhalb

der kritischen Temperatur  $T_c$ . Dabei ist  $T_c$  die Temperatur, unterhalb der viele halbkristalline konjugierte Polymere durch das Kühlen einer Polymerlösung einen Unordnung-Ordnungs-Übergang aufweisen, wie vorherige Studien gezeigt haben (siehe Kapitel 2.3).  $T_c$  liegt dabei oft nahe der Raumtemperatur, sodass eine Lösung bei dem Spincoating leicht auf eine Temperatur oberhalb oder unterhalb von  $T_c$  gebracht werden kann.

Die Studie in Kapitel 4.2 beantwortet systematisch die Frage, wie sich die Substrat-Temperatur, insbesondere die kritische Temperatur  $T_c$ , bei dem Spincoating-Prozess auf die Aggregationskinetik während der Filmbildung eines reinen Polymersystems und auf die Art der Aggregate in dem resultierenden Polymerfilm auswirkt. Für die Herstellung von dünnen Filmen aus einer Polymerlösung dient wie in der Studie in Kapitel 4.1 das Spincoating (siehe Kapitel 2.3). Als experimentelle Methode für Aufschlüsse über die Wechselwirkungen der Polymerketten dient die stationäre und temperaturabhängige optische Spektroskopie, unterstützt durch diverse spektroskopische Analysemethoden. Insbesondere wird die mit 60 ms zeitaufgelöste in situ Absorptionsspektroskopie herangezogen und erstmalig temperaturabhängig verwendet. Die Betrachtung der Kinetik der Aggregatbildung erfolgt über mehrere Sekunden bis Minuten.

Um aus den Spincoating-Experimenten gute Filme zu erhalten, werden für die Polymerlösungen teilweise höhere Konzentrationen und andere Lösungsmittel benötigt, als sie zu der Bestimmung von  $T_c$  dienen. Wie sich zeigt, ändert sich  $T_c$  einer Polymerlösung nur geringfügig, wenn die Konzentration etwa um den Faktor 10 variiert und ein Lösungsmittel mit einem leicht unterschiedlichen Löslichkeitsparameter verwendet wird. Dieses Erkenntnis ist vorteilhaft für zukünftige Studien, die  $T_c$  als Parameter nutzen.

In einem ersten Schritt untersucht die Studie in Kapitel 4.2 den Einfluss der Temperatur auf die Kinetik der Aggregation während des Spincoatings von P3HT. Bei einer Substrat-Temperatur von  $T > T_c$  zeigen sich während der Umwandlung von dem flüssigen in den festen Film die gleichen drei Zeitbereiche wie bei der Studie in Kapitel 4.1. Die Aggregation wird dabei durch das verdampfende Lösungsmittel unterhalb einer kritischen Konzentration induziert. In dem Fall von  $T < T_c$  findet dieser Prozess erst statt, wenn sich bereits die Hälfte der Gesamtmenge an Aggregaten gebildet hat. Denn bei  $T < T_c$  bilden sich H-Aggregate sobald die aufgetragene Polymerlösung eine Temperatur nahe  $T_c$  annimmt. Das geschieht noch vor dem eigentlichen Unordnung-Ordnungs-Übergang, der bei der Verfestigung des Films in der zweiten Hälfte des Transformationsprozesses beginnt. Dieser schnelle Prozess stört die Ordnung innerhalb der Polymerketten und reduziert dabei ein wenig die Konjugationslänge der bereits gebildeten Aggregate. Bei dem Spincoating oberhalb von  $T_c$  gibt es derart vorformierte Aggregate nicht.

Durch weitere Analysen zeigt die Veröffentlichung in Kapitel 4.2, dass der Grund für die Bildung von Aggregaten vor der eigentlichen Transformation bei Substrat-Temperaturen  $T < T_c$  tatsächlich die Temperatur  $T_c$  ist und nicht die verlängerte Zeit für die Aggregation. Die berechnete Aktivierungsenergie für die Transformation zeigt eine thermisch aktivierte

Wachstumsrate der Aggregate, die vor allem durch die Planarisierung der Polymerketten bestimmt wird, die mit der Anlagerung an ein Nukleierungszentrum verbunden ist.

Für eine quantitative Analyse der optoelektronischen Eigenschaften der resultierenden P3HT-Filme werden die Aggregat-Absorptionsspektren identifiziert, mithilfe der in der Studie in Kapitel 4.1 präsentierten Methode. Dabei zeigt sich, dass die sinkende Spincoating-Temperatur den Anteil an Aggregaten in den resultierenden Polymerfilmen nicht ändert. Dennoch weisen die Aggregate in den Filmen, die auf kälteren Substraten – insbesondere unterhalb von  $T_c$  – gespreitet werden, eine insgesamt kleinere Exzitonenbandbreite und damit verbunden eine schwächere exzitonische Kopplung und größere Konjugationslänge auf als Aggregate in Filmen, die auf wärmeren Substraten gesponnen werden. Das ist insbesondere für die Ladungsträgertrennung und somit für die Effizienz von organischen Solarzellen ein bedeutender Vorteil. Die sinkende Spincoating-Temperatur erhöht somit die Ordnung innerhalb der Aggregate des Polymerfilms und hat einen signifikanten Einfluss auf die Aggregation während der Filmbildung.

Eine derartige Veränderung in dem Aggregat-Charakter kann auch beispielsweise durch eine Beimischung von DIO zu der Polymerlösung erreicht werden. Allerdings bleibt das Additiv über Stunden und Tage in dem Film enthalten und verursacht eine fortschreitende Kristallisation und morphologische Veränderungen (siehe die Studie in Kapitel 4.1). Solche Effekte ergeben sich durch das Spincoating unterhalb von  $T_c$  nicht. Diese Stabilität ist ein entscheidender Vorteil für die Herstellung von Polymerfilmen für organische Bauteile.

P3HT ist nach wie vor ein Hauptpfeiler in der Forschung an konjugierten Polymeren, daher ist es wichtig, das Wissen über P3HT zu erweitern. Seit etwa einem Jahrzehnt haben sich als Alternative zu den Homopolymeren die sogenannten „Low-Bandgap-Polymere“ etabliert, denn sie ermöglichen höhereffiziente organische Solarzellen. Low-Bandgap-Polymere sind eine Klasse von halbleitenden Polymeren, die auf alternierenden Elektronendonator- und Elektronenakzeptor-Einheiten basieren und dadurch eine niedrige Bandlücke aufweisen. Durch die Unterschiede in der Struktur und Morphologie von vielen Homopolymeren im Vergleich zu den donor-akzeptor-artigen Polymeren können die Erkenntnisse über die jeweiligen Systeme nicht ohne weiteres auf andere Systeme übertragen werden.

Um einerseits die mehr generelle Anwendbarkeit der neuen Methode zu zeigen und um andererseits auf die feinen Unterschiede zwischen verschiedenen Polymersystemen aufmerksam zu machen, testet die Studie in Kapitel 4.2, inwieweit sich die Erkenntnisse über das Spincoating von P3HT unterhalb von  $T_c$  auf die beiden Low-Bandgap-Polymere PCE11 und PCPDTBT sowie auf PFO als ein weiteres Homopolymer übertragen lassen. Das Polymer PFO wird wegen seiner hohen Quanteneffizienz besonders für die Forschung an organischen Leuchtdioden genutzt. Die Polymere PCE11 und PCPDTBT finden neuerdings für den Bau von hocheffizienten organischen Solarzellen eine häufige Verwendung.

Die Veröffentlichung in Kapitel 4.2 präsentiert den bisher unbekannten Wert für die kritische Temperatur  $T_c$  von PCE11, der für die weiteren Untersuchungen benötigt wird. Die Ergebnisse der Studie zeigen für PCE11 und für PFO genau wie für P3HT, dass das Spincoating unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  – verglichen mit  $T > T_c$  – zu Filmen mit Aggregaten führt, die eine geringere Kopplung zwischen den Polymerketten und folglich eine größere Konjugationslänge entlang der Ketten aufweisen. Begründet wird dieses Phänomen durch die vorherige Bildung von planarisierten Chromophoren mit starker elektronischer Kopplung entlang der Polymerketten, sobald die aufgetragene Polymerlösung eine Temperatur nahe  $T_c$  annimmt. In PCE11 bilden sich die Aggregate unterhalb von  $T_c$  allerdings nicht erst in dem Verlauf des Spincoating-Prozesses sondern sind bereits zu Beginn des Spincoatings in der Polymerlösung vorhanden. In PCPDTBT können Aggregate in einem Polymerfilm sogar nur induziert werden, wenn das Spincoating unterhalb von  $T_c$  erfolgt.

Zusammenfassend schafft die Studie in Kapitel 4.2 durch gezielte und systematische Analysen neue Einblicke und Erkenntnisse über die Art und die Kinetik der Aggregatbildung von verschiedenen Polymeren während der Filmbildung unter dem Einfluss der Spincoating-Temperatur. Dabei wird systematisch für die Homopolymere P3HT und PFO sowie für die donor-akzeptor-artigen Low-Bandgap-Polymere PCE11 und PCPDTBT beleuchtet, wie die kritische Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs der Polymere in der Lösung als Parameter in der Lösungsprozessierung genutzt werden kann um zu steuern, welche Aggregate sich in einem Polymerfilm bilden – selbst in einem Nicht-Gleichgewichts-Prozess wie das Spincoating. Das ermöglicht es, rein durch die richtige Wahl der Spincoating-Temperatur, in dünnen Filmen konjugierter Polymere die Ordnung in den Aggregaten zu erhöhen und die optoelektronischen Eigenschaften zu kontrollieren. Die erzielten Ergebnisse tragen aus einer neuen Perspektive dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären. Gleichzeitig sensibilisiert diese Studie für Unterschiede in der Aggregation verschiedener Polymersysteme. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich leicht auf bereits vorhandene, industriell mehr relevante Techniken anwenden und eröffnen ein großes Potenzial für weitere Entwicklungen in dem Bereich der industriellen Lösungsprozessierung. Dazu gehören beispielsweise die Schlitzdüsenbeschichtung oder der Tintenstrahldruck. Mit der präsentierten Methode können kontrolliert morphologisch stabile, dünne Filme hergestellt werden, bei deren Prozessierung auf eine Vor- und Nachbehandlung verzichtet werden kann. Das ist ein wesentlicher Schritt für das kontrollierte und gezielte Prozessieren und Optimieren von Polymerfilmen und damit für die Verbesserung der Stabilität und Effizienz von organischen Bauelementen. Als spannende Frage bleibt, inwieweit diese Methode für Blend-Systeme anwendbar ist. Außerdem implizieren die Ergebnisse der Studie in Kapitel 4.2, dass zukünftige Synthesearbeiten die kritische Temperatur  $T_c$  eines Polymers für spezifische Anwendungen maßschneidern müssen, beispielsweise durch die Modifizierung des Molekulargewichts, der Polydispersität oder der torsionellen Steifheit.

Nachdem in den Publikationen der Kapitel 4.1 und 4.2 als erster Teil dieser Dissertation das Aggregationsverhalten und die Aggregationskinetik von einigen Polymeren untersucht wird, fokussieren sich die Publikationen in Kapitel 4.3 und 4.4 als zweiter Teil dieser Doktorarbeit auf das Aggregationsverhalten von niedermolekularen Verbindungen, die auch als „kleine“ Moleküle bezeichnet werden.

Seit wenigen Jahren haben sich auf dem Gebiet der organischen Halbleiter lösliche kleine Moleküle als eine hochgefragte Alternative zu halbleitenden Polymeren etabliert, weil mit ihnen als halbleitende Elektronendonoren-Komponenten hocheffiziente organische Solarzellen hergestellt werden können. Lösliche kleine Moleküle bringen gegenüber konjugierten Polymeren einige Vorteile mit sich: Sie besitzen eine leicht abänderbare chemische Struktur und können vergleichsweise einfach hergestellt, charakterisiert und gereinigt werden, wodurch sie monodispers und damit in ihrem Molekulargewicht wohldefiniert sind. Das ist für großtechnische industrielle Anwendungen ein großer Nutzen. Eines der am häufigsten genutzten und umfangreich erforschten molekularen Donormaterialien, das sich als besonders geeignet herausgestellt hat, ist das aus Santa Barbara stammende kleine Molekül p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, abgekürzt mit „T1“, mit dem sich die Publikation in Kapitel 4.3 befasst. Es wird für einige der effizientesten organischen Solarzellen verwendet, die Leistungsumwandlungseffizienzen von mehr als 10% aufweisen. Der genaue Grund für diese herausragende Leistung im Vergleich zu Molekülen mit ähnlicher Struktur, wie beispielsweise das in Kapitel 4.4 untersuchte p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, abgekürzt mit „H1“, ist noch nicht vollständig verstanden. Die beiden Moleküle T1 und H1 bestehen aus alternierenden Elektronendonator (D)- und Elektronenakzeptor (A)-Einheiten, die in einer D<sup>1</sup>-A-D<sup>2</sup>-A-D<sup>1</sup>-Struktur resultieren. Derartige molekulare Strukturen decken einen breiten Spektralbereich ab und erhöhen dadurch den Wirkungsgrad von organischen Solarzellen. H1 besitzt sogar eine noch breitere Bandlücke als T1 und wird für den Bau von Bulkheterojunction-Solarzellen mit einer höheren Leerlaufspannung als T1-Solarzellen verwendet. Ein Film von p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ist hingegen kinetisch in einem amorphen Zustand gefangen, sodass ein Lösungsmitteladditiv nötig ist, um – wie in der Studie in Kapitel 4.1 gezeigt – die Kristallisation voranzutreiben. Es ist bekannt, dass die molekulare Selbst-Aggregation von T1 eine Schlüsselrolle in dem Bau von hocheffizienten organischen Solarzellen spielt, denn die Verbesserung des kristallinen Netzwerks in einem Film von T1 führt zu einem größeren  $\pi - \pi^*$ -Überlapp und damit zu einem verbesserten Ladungstransport zwischen benachbarten Molekülen und letztendlich zu höheren Solarzelleneffizienzen.

Trotz der vielen verschiedenen Studien über T1 und H1 ist bisher wenig über deren Aggregation und deren angeregte Zustände bekannt, vor allem in einer Lösung. Aus diesem Grund erforschen die Publikationen in den Kapiteln 4.3 und 4.4 systematisch und detailliert erstmals den Effekt der intermolekularen Wechselwirkungen der kleinen Moleküle auf deren angeregte Zustände. Das geschieht durch die Untersuchung der Aggregation bei dem Kühlen einer Lösung und durch einen Vergleich mit dem dünnen Film. Die Arbeitsgruppe um Professor Köhler konnte in vielen konjugierten Polymeren, wie beispielsweise die in dem

ersten Teil dieser Dissertation verwendeten Polymere, eine Aggregation durch das Kühlen einer Lösung herbeiführen (siehe Kapitel 2.3 und 4.2). Die zentrale Frage für die Studien an T1 und H1 in den Kapiteln 4.3 und 4.4 ist deshalb, ob eine temperatur-induzierte Aggregation in Lösung auch bei löslichen kleinen Molekülen funktioniert und wenn ja, welche Gemeinsamkeiten und Unterschiede sich dabei im Vergleich zu Polymeren ergeben. Für Aufschlüsse über die Wechselwirkungen der Moleküle dient eine Kombination aus experimentellen Methoden und Simulationen. Dazu gehören die temperaturabhängige stationäre und zeitaufgelöste optische Spektroskopie sowie Molekulardynamik (MD)-Simulationen und quantenchemische Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen.

In einem ersten Schritt ist es notwendig, die Veränderungen in den temperaturabhängigen optischen Spektren zu verstehen. In der Studie in Kapitel 4.3 wird erklärt, wie die T1-Moleküle untereinander und mit den Lösungsmittelmolekülen temperatur-, konzentrations- und lösungsmittelabhängig unterschiedlich wechselwirken und dadurch Änderungen in den optischen Spektren verursachen. Das wesentliche Resultat ist, dass die Spektren in einer verdünnten Lösung von dem T1-Monomer stammen und dass in einer konzentrierteren Lösung bei tieferer Temperatur sowohl in dem Absorptions- als auch in dem Emissions-Spektrum eine Überlagerung aus den Beiträgen von Monomeren und Aggregaten vorliegt. In diesem Zusammenhang sind „Monomere“ Moleküle, die in einer amorphen Umgebung vorliegen und lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken, wohingegen „Aggregate“ elektronisch wechselwirkende Moleküle mit einer zumindest kurzreichweitigen Ordnung bezeichnen (siehe Kapitel 2). Die Abgrenzung dieser molekularen Konformationen ist ähnlich wie die Abgrenzung zwischen der amorphen und aggregierten Phase der in Kapitel 4.1 und 4.2 betrachteten Polymere.

Für eine gezielte Analyse der Aggregation ist es wichtig, die optischen Spektren von T1 in die Beiträge von Monomer und Aggregat zu trennen. Dazu wird die in Kapitel 4.1 an P3HT demonstrierte Methode für die Trennung der spektralen Beiträge genutzt und in der Studie in Kapitel 4.3 auf niedermolekulare Verbindungen übertragen. Auf diese Weise ist es zusammen mit einer Franck-Condon-Analyse möglich, die Aggregatspektren von T1 eindeutig zu identifizieren. Die Ermittlung des Aggregatgehalts mit dieser Methode erlaubt darüber hinaus eine schnelle und günstige Routine-Bewertung von Filmen, die für angewandte Prozessierungstechniken für organische Solarzellen gedacht sind, ohne zeitaufwändige und teure strukturelle Techniken wie Röntgenstreuexperimente oder Elektronenmikroskopie nutzen zu müssen. Das ist möglich, weil der Gehalt an Aggregaten in dem Film beispielsweise mit dem Füllfaktor in organischen Solarzellen skaliert.

Mit dem Wissen über die Aggregatspektren wird die oben gestellte Frage nach dem Unordnung-Ordnung-Übergang beantwortet. Dabei ergibt sich die folgende bedeutende Erkenntnis: Obwohl das kleine Molekül T1 kein Polymer ist, findet die Aggregation durch das Kühlen einer Lösung ebenfalls über einen ausgeprägten dreistufigen Mechanismus statt. Die drei Bereiche sind (i) eine Planarisierung des Rückgrates und somit eine Erhöhung der

Konjugationslänge, (ii) die eigentliche Aggregatbildung und (iii) eine weitere Planarisierung der Aggregate. Diese Bereiche finden sich analog bei der temperaturinduzierten Aggregation in Lösung von einigen  $\pi$ -konjugierten Homopolymeren, Oligomeren und Low-Bandgap-Polymeren. Die Studie in Kapitel 4.3 schließt damit eine Lücke und verallgemeinert den dreistufigen Mechanismus des Unordnung-Ordnung-Übergangs von Polymeren auf lösliche kleine Moleküle. Erstaunlicherweise findet der Prozess der Planarisierung des Rückgrats *a priori* zu der Ermöglichung der intermolekularen Wechselwirkung, der bei konjugierten Polymeren beobachtet wurde, auch bei dem flachen Molekül T1 statt. Ein Vergleich der Aggregatbildung in dem steifen Molekül T1 mit derjenigen in  $\pi$ -konjugierten Polymeren hebt damit die Bedeutung von Torsionsdynamiken in dem generellen Aggregationsprozess von  $\pi$ -konjugierten Halbleitern hervor. Die Darstellung des relativen Anteils an Aggregaten von T1 in einer Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt ein bemerkenswertes Ergebnis: Der Unordnung-Ordnung-Übergang in T1 findet, im Gegensatz zu den meisten Polymeren, auf eine sehr scharfe Art und Weise in einem schmalen Temperaturbereich statt. Dieser wohl-definierte Phasenübergang erster Ordnung von Monomeren auf Aggregate zeugt von der hohen Ordnung und Kristallisierbarkeit von T1. Aus dem Vergleich des Phasenübergangs des monodispersen T1 mit denjenigen von zwei unterschiedlich polydispersen P3HT-Polymerproben identifiziert die Studie in Kapitel 4.3 den Einfluss des Polydispersitätsindex auf die Steilheit des Phasenübergangs und damit auf den generellen Aggregationsprozess in  $\pi$ -konjugierten Halbleitern.

Ein Vergleich zwischen der Lösung und dem Film eröffnet eine weitere erstaunliche Erkenntnis: Dünne Filme aus T1 können so präpariert werden, dass sie im Wesentlichen nur Aggregate enthalten – im Gegensatz zu den Filmen aus semikristallinen Polymeren, die typischerweise nur etwa 60% Aggregate beinhalten oder weniger, wie beispielsweise in der Publikation in Kapitel 4.1 gezeigt wird. Nachdem der Füllfaktor in organischen Solarzellen mit dem Gehalt an Aggregaten in dem Film korreliert, wird der hohe Gehalt an Aggregaten als Grund für die exzellente Leistung von Solarzellen aus T1 vorgebracht.

Zusammenfassend schafft die Publikation in Kapitel 4.3 durch systematische und gezielte Analysen ein klares Bild von dem Mechanismus der Aggregatbildung des löslichen kleinen Moleküls T1. Die erzielten Ergebnisse tragen durch den Vergleich mit Studien an  $\pi$ -konjugierten Polymeren wesentlich dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären und dabei die Abhängigkeit von molekularen Parametern wie Polydispersität und Molekulargewicht aufzuzeigen. Darüber wurde im Anschluss an diese Studie von der Forschungsgruppe um Professor Köhler ein Perspektive-Artikel publiziert. Des Weiteren ermöglichen es die gewonnenen Erkenntnisse über die Aggregation von T1, durch gezielteres Prozessieren und schnellere Analysen die Effizienz von molekularen organischen Solarzellen weiter zu steigern. Die Erkenntnisse über die Aggregation und die hohe Kristallinität von T1 wurden in einer nachfolgenden Publikation genutzt, um die Studien über verschiedene Rekombinationsmechanismen in organischen Solarzellen von Polymeren auf niedermolekulare



Verbindungen zu erweitern. Dabei zeigt sich durch Messungen und Simulationen an T1-Solarzellen, dass die geminale Rekombination unmittelbar von der Ladungsträger(Loch)-Mobilität abhängt.

In der Publikation in Kapitel 4.4 wird das dynamische Aggregationsverhalten der Moleküle T1 und H1 in der Lösung, während des Spincoatings und in dem dünnen Film aufgeklärt.

Wie in der Studie in Kapitel 4.3 wird untersucht, ob eine Aggregation der Moleküle durch das Kühlen einer Lösung induziert werden kann. Das wesentliche Resultat ist ein deutliches Aggregationsverhalten für T1 sowohl in einer konzentrierteren Lösung als auch in dem gesponnenen Film, wohingegen H1, trotz einer ähnlichen chemischen Struktur wie T1, erstaunlicherweise keine Aggregate in der Lösung bildet, selbst bei einer hohen Konzentration und gleichzeitig tiefer Temperatur. Dennoch kann man in einem gesponnenen Film Aggregate von H1 finden. Das Aggregationsverhalten von H1 bei der Filmbildung während des Spincoatings wird durch hochsiedende Lösungsmitteladditive wie Diiodoktan (DIO) (siehe die Studie in Kapitel 4.1) begünstigt. Die spektralen Anteile der Aggregate und Monomere in dem H1-Film, der aus der Lösung mit DIO gesponnen wurde, werden mit der Näherungsmethode aus der Studie in Kapitel 4.1 getrennt. Die spektrale Form des Aggregatspektrums deutet dabei auf einen mehr J-artigen als H-artigen Charakter der Aggregate in dem H1-Film hin. Die Ergebnisse stimmen mit vorherigen morphologischen Studien überein, die geordnete Strukturen in Filmen von H1 beobachtet haben, jedoch keine Einzelkristalle von H1 aus der Lösung züchten konnten. H1 weist somit ein bedeutend unterschiedliches Aggregationsverhalten verglichen mit T1 auf.

Für eine gezielte Erklärung der experimentellen Ergebnisse dienen MD-Simulationen, die auf Kraftfeldern beruhen, die aus quantenchemischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen abgeleitet werden. Die daraus resultierenden Freie-Energie-Kurven reproduzieren den experimentell beobachteten Unterschied zwischen dem aggregierenden T1 und dem nicht-aggregierenden H1 in der Lösung.

Für T1 identifiziert die Studie in Kapitel 4.4 zwei unterschiedliche Aggregationspfade mit verschiedenen geometrischen Konformationen: Die energetisch bevorzugte Typ-A-Aggregation, in der die Moleküle gegenläufig angeordnet sind, und die Typ-B-Aggregation, in der die Moleküle in die gleiche Richtung orientiert sind. Mit einer sinkenden Temperatur der Lösung nehmen die Reichweite der Anziehung und die Stärke der Aggregation der T1-Moleküle zu. Auch das stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Für H1 weist die Freie-Energie-Landschaft in der Lösung keine lokalen Minima auf. Das bestätigt das experimentell beobachtete nicht-aggregierende Verhalten der H1-Moleküle. Dennoch gibt es einen seltenen Reaktionspfad in der freien Energie, der eine prinzipiell mögliche Aggregation von H1 bestätigt, die aber in der Lösung kinetisch verhindert ist. Die

Aggregatkonformation dieses Minimums zeigt zwei gestapelte H1-Moleküle, die entlang der Molekülachse leicht verschoben sind. Allerdings ist die Reichweite der Anziehung in diesem Fall sehr kurz und die Aggregation kann nur bei dieser eher speziellen Anordnung der Moleküle stattfinden. In einem verglichen mit der Lösung hochkonzentrierten Film ist diese spezielle Anordnung der H1-Moleküle viel wahrscheinlicher. Das erklärt, warum eine Aggregation von H1 in dem Film induziert werden kann, nicht aber in der Lösung. Auch mit einer sinkenden Temperatur der H1-Lösung entstehen in den Freie-Energie-Kurven keine Minima, die stabile Aggregate als Folge hätten. Das stimmt ebenfalls mit den experimentellen Ergebnissen überein, die zeigen, dass selbst bei einer hohen Konzentration und tiefen Temperatur keine Aggregation der H1-Moleküle induziert wird.

Bei der Betrachtung der Molekülstrukturen von T1 und H1 würde man intuitiv erwarten, dass die sperrigen Seitenketten von H1 in dem Vergleich zu T1 der Grund für das unterschiedliche Aggregationsverhalten der beiden Moleküle in der Lösung sind. Bemerkenswerterweise können in der Studie in Kapitel 4.4 MD-Simulationen, in denen diese Seitenketten entfernt werden, die sperrigen Seitenketten als Erklärung für den Unterschied in dem Aggregationsverhalten von T1 und H1 ausschließen.

Zusammenfassend schafft die Studie in Kapitel 4.4 ein klareres Bild von dem Aggregationsverhalten löslicher kleiner donor-akzeptor-artiger Moleküle. Dabei zeigt sie, dass trotz struktureller Ähnlichkeiten eine Aggregation nicht in jedem löslichen kleinen Molekül durch das Kühlen einer Lösung möglich ist. Hingegen kann eine Aggregation durch das Spincoating induziert werden, insbesondere durch die Verwendung von Lösungsmitteladditiven. Darüber hinaus ergeben sich wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der Aggregation von kleinen Molekülen in der Lösung auf die Ordnung in dem Film. Die erzielten Ergebnisse dieser Studie tragen – durch den Vergleich mit Studien an  $\pi$ -konjugierten Polymeren – wesentlich dazu bei, das generelle Aggregationsverhalten von  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären. Durch einen Vergleich des Aggregationsverhaltens dieser Materialien mit den Auswirkungen auf die Effizienz von molekularen organischen Solarzellen könnten Vorhersagen darüber getroffen werden, wie diese Materialien beschaffen sein müssen, um die Effizienz von organischen Bauteilen weiter zu steigern.

### 3.2. Inhalt der Publikationen

Die folgenden Unterabschnitte stellen die einzelnen Publikationen dieser Dissertation im Detail vor und arbeiten die physikalischen Kernaussagen heraus. Der Inhalt und die Abbildungen orientieren sich dabei an den Publikationen, die in Kapitel 4.1 bis 4.4 abgedruckt sind.

#### **Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)**

*(Kapitel 4.1)*

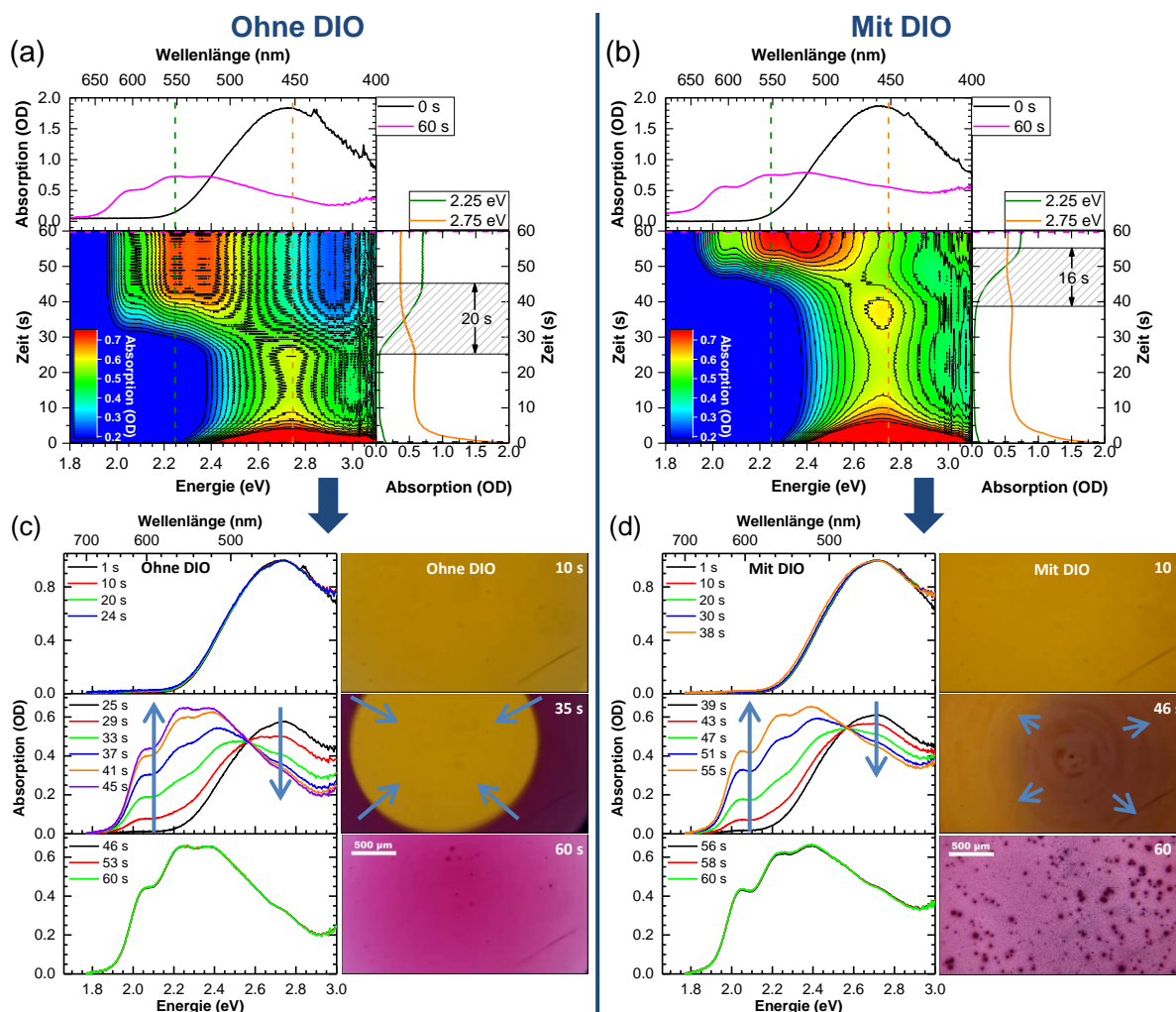
Diese Publikation beschäftigt sich mit der gezielten Erforschung davon, wie sich Aggregate bilden und entwickeln, während ein Polymerfilm trocknet. Dabei wird umfassend und systematisch die Frage geklärt, wie sich die Beimischung eines hochsiedenden Lösungsmitteladditivs zu einer Polymerlösung auf die Aggregatbildung des Polymers und somit auf dessen optoelektronische und morphologische Eigenschaften in drei Szenarien auswirkt: In der Lösung, bei der Filmbildung und in dem Film. Das Ziel ist es, die Veränderungen in einem reinen Polymersystem durch eine Lösungsmitteladditivierung zu verstehen und für die resultierenden markanten Auswirkungen zu sensibilisieren. Als Testsystem dient dabei das Polymer P3HT, das sich seit Jahren als eines der bekanntesten und am häufigsten verwendeten Polymere für die Forschung an konjugierten organischen Halbleitern herauskristallisiert hat. Das P3HT wird standardmäßig in Chlorbenzol gelöst und für die verschiedenen Experimente jeweils ohne und in geringer Menge (drei bis fünf Volumenprozent) mit dem hochsiedenden Lösungsmitteladditiv 1,8-Diiodoktan (DIO) vermischt. Als experimentelle Methoden für die Untersuchung weiträumiger morphologischer Strukturen dienen die optische Mikroskopie, Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie. Aufschlüsse über die Nahordnung und Wechselwirkungen der Polymerketten gibt die Absorptions- und Emissionsspektroskopie, unterstützt durch diverse spektroskopische Analysemethoden. Insbesondere werden die mit 60 ms zeitaufgelöste in situ Absorptionsspektroskopie und die mit 600 nm orts aufgelöste Photolumineszenzspektroskopie herangezogen. Entscheidend ist dabei, dass die Strukturuntersuchungen und die Spektroskopie an dem gleichen Materialsystem durchgeführt und dadurch direkt miteinander verknüpft werden. Diese Studie kombiniert somit die optoelektronische Probencharakterisierung mit der Morphologieuntersuchung. Die Kinetik der Aggregatbildung wird auf einer Zeitskala von einigen Millisekunden bis mehreren Stunden betrachtet. Für einen erweiterten Test dienen Solarzellenmessungen.

Eine vielversprechende und unkomplizierte Methode für die Morphologie-Optimierung eines Polymerfilms ist die Beimischung von geringen Mengen eines hochsiedenden Lösungsmittel-Additivs zu der Polymerlösung, wie beispielsweise die Komponente DIO. Zuerst ist es wichtig, den Einfluss von DIO auf die Polymerlösung zu überprüfen, um etwaige

Entmischungsprozesse festzustellen, denn DIO ist im Gegensatz zu Chlorbenzol (CB) ein schlechtes Lösungsmittel für P3HT. Bei der Zugabe einer geringen Menge an DIO zu der CB-Lösung zeigt sich, dass die optischen Spektren von P3HT in der Lösung unverändert bleiben.

In dieser Studie induzieren wir eine Aggregation, indem wir auf die häufig verwendete Methode namens Spincoating zurückgreifen, die zu der Herstellung von dünnen Filmen aus einer Probenlösung dient: Ein Substrat wird mit der Probenlösung benetzt und in Rotation versetzt, wodurch überschüssiges Material wegschleudert und das Lösungsmittel verdampft. Währenddessen erhöht sich die Konzentration des gelösten Materials und die Konzentration des Lösungsmittels verringert sich. Unterhalb einer kritischen Konzentration wird eine Aggregation des gelösten Materials induziert. Wir verfolgen die Prozesse während des einminütigen Spincoatings und damit die Kinetik der Aggregation auf zwei Arten: Einerseits zeichnen wir die spektralen Dynamiken in der Absorption durch mit 60 ms zeitaufgelöste in situ Absorptionsmessungen auf und bilden andererseits die Änderungen in der Morphologie durch ein optisches Mikroskop ab (Abbildung 13). Dabei zeigen sich drei wesentliche Zeitbereiche: In dem ersten Zeitbereich liegen die P3HT-Ketten nichtaggregiert und ungeordnet in der Lösung vor, wodurch sich ein breites und unstrukturiertes Absorptionsspektrum ergibt. In dem zweiten Zeitbereich findet eine Umwandlung von dem flüssigen Film in den festen Film statt und damit verbunden ein Unordnung-Ordnungs-Übergang. Die Absorption der höherenergetischen Komponente nimmt ab, während gleichzeitig eine strukturierte Komponente bei niedrigerer Energie herauswächst. Dadurch bildet sich ein isosbestischer Punkt aus, an dem sich die Absorptionsspektren schneiden. Dieser Punkt ist charakteristisch für eine direkte Umwandlung von nichtaggregierten in aggregierte Polymerketten und damit für die Aggregation. In dem dritten Zeitbereich liegt ein fester Polymerfilm vor. Auf der Zeitskala von Minuten ergeben sich danach keine spektralen Änderungen mehr. Die Aggregation und die zugehörigen optischen und morphologischen Änderungen spielen somit eine signifikante Rolle während der Filmbildung.

Nachdem wir die Prozesse während des Spincoatings verstehen, beleuchten wir als nächsten Schritt die Frage, wie sich die Zugabe von DIO zu der P3HT-Lösung auf diese Prozesse auswirkt. Das Additiv erhöht die Siedetemperatur der Polymerlösung, die auf das Substrat gesponnen wird. Folglich trocknet die Polymerschicht bei vorgegebener Temperatur langsamer, wodurch den Polymerketten eine längere Zeit für die Umlagerung und damit für die Strukturoptimierung zur Verfügung steht. Mit DIO setzt die Aggregation dadurch später ein und findet zusätzlich in einem kürzeren Zeitraum statt. Die treibenden Kräfte in dem Verfestigungsprozess sind wegen der großen Oberfläche des Quarzglas-substrates die Oberflächen-Wechselwirkungen zwischen dem Quarzglas und der Lösung sowie zwischen der Lösung und der Luft. Das äußert sich bei der Verfestigung der P3HT-Schicht ohne DIO in einer wandernden Verfestigungsfront. Das zusätzliche DIO ändert diese Oberflächen-Wechselwirkungen nicht. Allerdings geschieht die Aggregation in der P3HT-Schicht mit DIO nicht in einer wandernden Verfestigungsfront sondern in einem über die Polymerschicht verteilten, allseitigen Verfestigungsprozess.

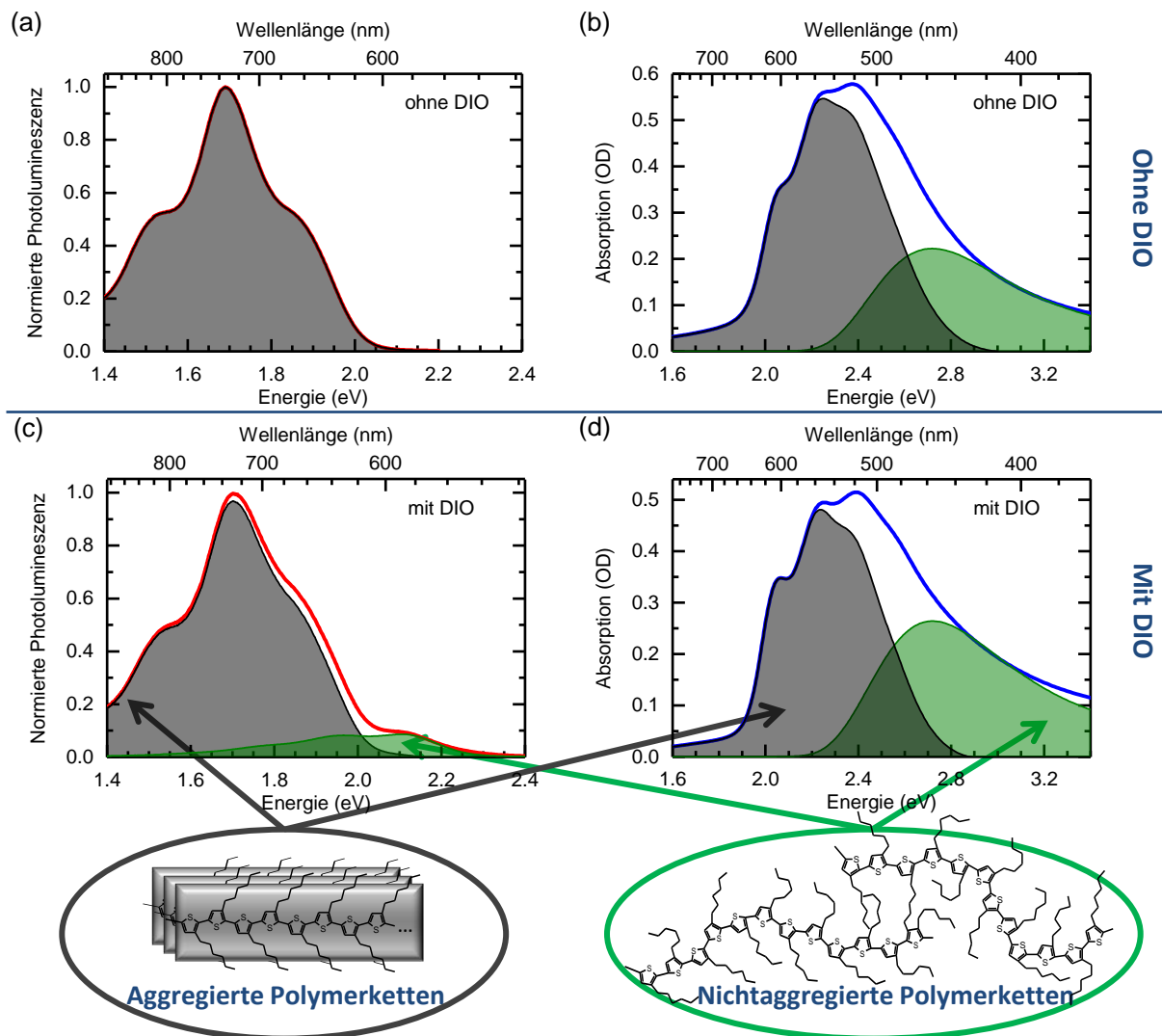


**Abbildung 13:** In situ Absorptionsspektren einer P3HT-Schicht, aufgenommen bei verschiedenen Zeiten während des Spincoating-Vorgangs aus einer CB-Lösung (a) ohne und (b) mit DIO. Die Spincoating-Zeit in Sekunden ist als Abszisse gezeigt und die Photonenenergie (Wellenlänge) in Elektronenvolt (Nanometern) als Ordinate unten (oben). Die optische Dichte (OD) ist farbcodiert von blau (niedrig) zu rot (hoch). Horizontale und vertikale Schnitte durch das Konturdiagramm zeigen die Spektren bei einer festen Zeit (oben) oder den Intensitäts-Verlauf bei einer festen Photonenenergie (rechts). (c, d) Links: Einige der Absorptionsspektren aus den Teilen a und b, gruppiert in drei Zeitbereiche, in denen das P3HT in der Lösung (oben), während der Filmbildung (mitte) und in dem Film (unten) vorliegt; rechts: jeweils ein Beispiel für eine optische Mikroskop-Aufnahme in diesen Zeitbereichen, wobei gelbe Flächen gelöstes P3HT und violette Flächen verfestigtes P3HT zeigen. Die Pfeile in den Teilen c und d deuten jeweils eine Entwicklungsrichtung an.

Wir erklären diese Veränderung damit, dass sich nichtaggregierte P3HT-Ketten in DIO-reicheren Phasen ansammeln und trotz der Verdampfung von CB länger gelöst bleiben, wodurch ein heterogener Nukleierungsprozess auftritt. In dem P3HT-Film mit DIO resultiert anstatt einer homogenen Oberfläche eine veränderte, gröbere Oberflächenstruktur, die wir neben der optischen Mikroskopie auch mithilfe der Rasterkraftmikroskopie bestätigen. Die Kombination der spektroskopischen Beobachtungen mit der Morphologie-Untersuchung

ermöglicht uns folglich ein umfassendes Bild davon, wie DIO sowohl die Aggregationskinetik als auch den Aggregationsmechanismus verändert.

Durch die Veränderungen in den optischen Spektren und in der Morphologie ergeben sich quantitative Änderungen in den optoelektronischen Eigenschaften, die wir im Folgenden ermitteln. Es ist bekannt, dass ein P3HT-Film aus amorphen Bereichen mit ungeordneten, nichtaggregierten Polymerketten und aus geordneten Bereichen mit aggregierten Polymerketten besteht. Die Publikation demonstriert eine Näherungsmethode, die es ermöglicht, die optischen Spektren eines Polymerfilms in die Spektren der einzelnen Konformationen zu trennen (Abbildung 14).



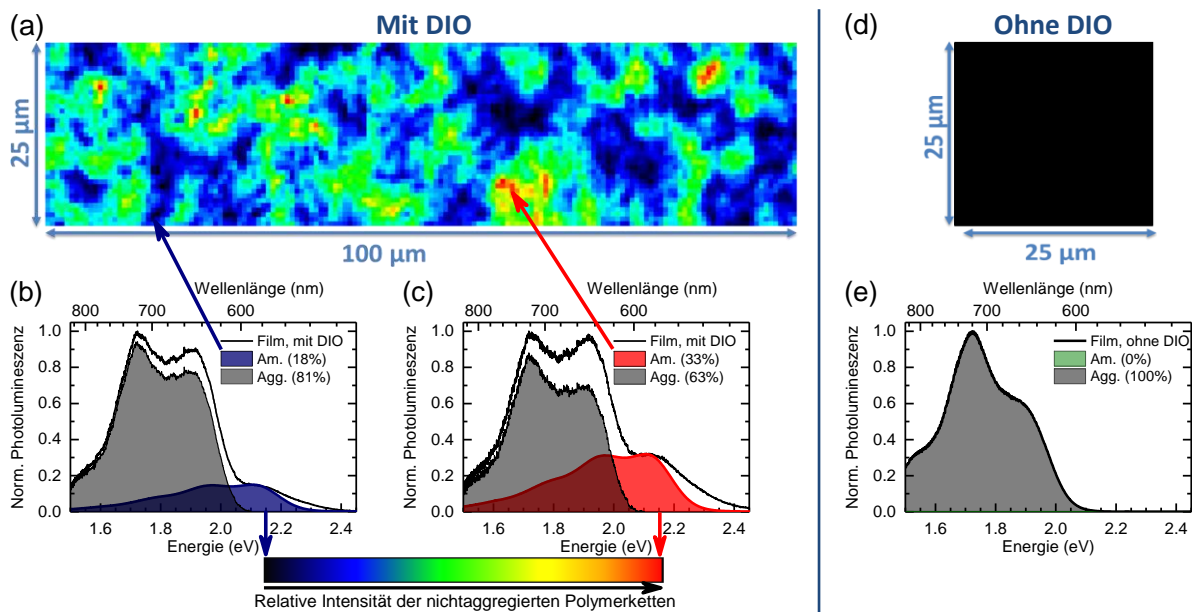
**Abbildung 14:** (a, c) Photolumineszenz- (rote Linie) und (b, d) Absorptionsspektren (blaue Linie) eines P3HT-Films, gesponnen aus CB-Lösung (a, b) ohne und (c, d) mit DIO. Die Spektren sind in die spektralen Beiträge von aggregierten (schwarz gefüllte Linie) und nichtaggregierten (grüne gefüllte Linie) Polymerketten getrennt. Als Veranschaulichung sind geordnete, aggregierte Polymerketten und ungeordnete, nichtaggregierte Polymerketten unten in der Abbildung schematisch dargestellt. Hinweis: Das Spektrum in Teil a zeigt keine Photolumineszenz von nichtaggregierten Polymerketten.

Mit dieser Methode trennen wir die spektralen Beiträge von aggregierten und nichtaggregierten P3HT-Ketten und decken auf, dass sich die optischen Spektren von P3HT in dem Film durch die Zugabe von DIO unterscheiden – trotz gleicher Lösungsspektren. P3HT-Filme, die aus einer CB-Lösung mit DIO gesponnen werden, enthalten direkt nach dem Spincoating 40 % Aggregate. Das ist im Vergleich zu einem Film ohne DIO ein um nur 6 % verringerter Anteil an Aggregaten. Anhand der identifizierten Absorptionsspektren der Aggregate berechnen wir mithilfe einer Franck-Condon-Analyse charakteristische elektronische Eigenschaften der Polymerfilme. Dabei stellen wir fest, dass ein P3HT-Film, der aus einer Lösung mit DIO gesponnen wird, Aggregate mit größerer Konjugationslänge und begleitender schwächerer exzitonischer Kopplung enthält, im Vergleich zu einem P3HT-Film ohne DIO. Das ist insbesondere für die Ladungsträgertrennung und somit für die Effizienz von organischen Solarzellen ein bedeutender Vorteil.

Bei dem Vergleich der Photolumineszenzspektren der P3HT-Filme ohne und mit DIO machen wir eine überraschende Entdeckung: Trotz einer ähnlichen Absorption von amorphen Bereichen in den Filmen ohne und mit DIO finden wir in dem Film mit DIO eine zusätzlich auftretende, höherenergetische Emission. Letztere identifizieren wir durch die Trennungsmethode als Emission von nichtaggregierten P3HT-Ketten. Wir erklären diese Beobachtung folgendermaßen: Bei einem unadditvierten P3HT-Film sind die amorphen und aggregierten Bereiche in der Größenordnung der Exzitonendiffusionslänge (20 nm bei P3HT) fein durchmischt, weshalb eine effektive Energieübertragung von ungeordneten und daher energetisch höher liegenden Polymerketten zu aggregierten und damit energetisch tiefer liegenden Ketten stattfindet und dadurch nur eine Emission von aggregierten Ketten sichtbar ist. DIO induziert in dem P3HT-Film eine Phasenseparation zwischen Bereichen mit aggregierten und nichtaggregierten Polymerketten, die länger ist als der doppelte Wert der Exzitonendiffusionslänge. Damit ist der Energietransfer von ungeordneten zu aggregierten Polymerketten reduziert und ermöglicht eine Emission von nichtaggregierten Ketten.

Mit dem Emissionsanteil der amorphen Phase in dem P3HT-Film mit DIO als Grundlage, führen wir in dieser Studie eine neue Art von orts aufgelöster Photolumineszenzkartierung ein und verbinden damit in einer Messmethode die Spektroskopie mit der Mikroskopie. Dadurch erhalten wir gleichzeitig Informationen sowohl auf der mesoskopischen als auch auf der nanoskopischen Längenskala. Dafür verwenden wir ein konfokales Mikroskop, mit dem wir einzelne Punkte auf dem Film mit einem Durchmesser von 600 nm optisch anregen und die Photolumineszenz dieser Punkte messen. Durch das Abscannen einer Fläche auf dem Probenfilm, typischerweise auf einer Mikrometerskala, wird eine Karte erstellt, deren einzelne Pixel jeweils einem bestimmten Emissionsspektrum zugeordnet werden. Die Farbe der Pixel entspricht der relativen Intensität der nichtaggregierten Polymerketten, sodass helle Bereiche auf der orts aufgelösten Photolumineszenzkarte (PLK) reich an nichtaggregierten Ketten sind und dunkle Bereiche reich an Aggregaten. Diese Methode liefert mehr Informationen über die räumliche Verteilung von Aggregaten in einem Polymerfilm und kann zukünftig auch auf andere Materialsysteme übertragen werden.

Mithilfe der PLKs eines P3HT-Films ohne und mit DIO (Abbildung 15) gelingt es uns zu zeigen, dass die DIO-Additivierung in einem P3HT-Film eine Variation in der Verteilung des Aggregatgehalts auf der Mikrometerskala induziert – im Gegensatz zu der Nanometerskala in einem P3HT-Film ohne DIO. Durch eine Erhöhung des DIO-Gehalts in der Polymerlösung wird gleichzeitig der Anteil an Emission von nichtaggregierten Polymerketten vergrößert, wodurch wir auf eine noch größere Phasentrennung schließen. Die Variation in der Verteilung des Aggregatgehalts in dem Polymerfilm kann dann durch den DIO-Gehalt in der Polymerlösung kontrolliert werden. Die DIO-Additivierung ermöglicht es daher die Ausprägung der Morphologie gezielt zu steuern, eine erhöhte Ordnung zu induzieren und damit systematisch die Effizienz von organischen Bauelementen zu verbessern.

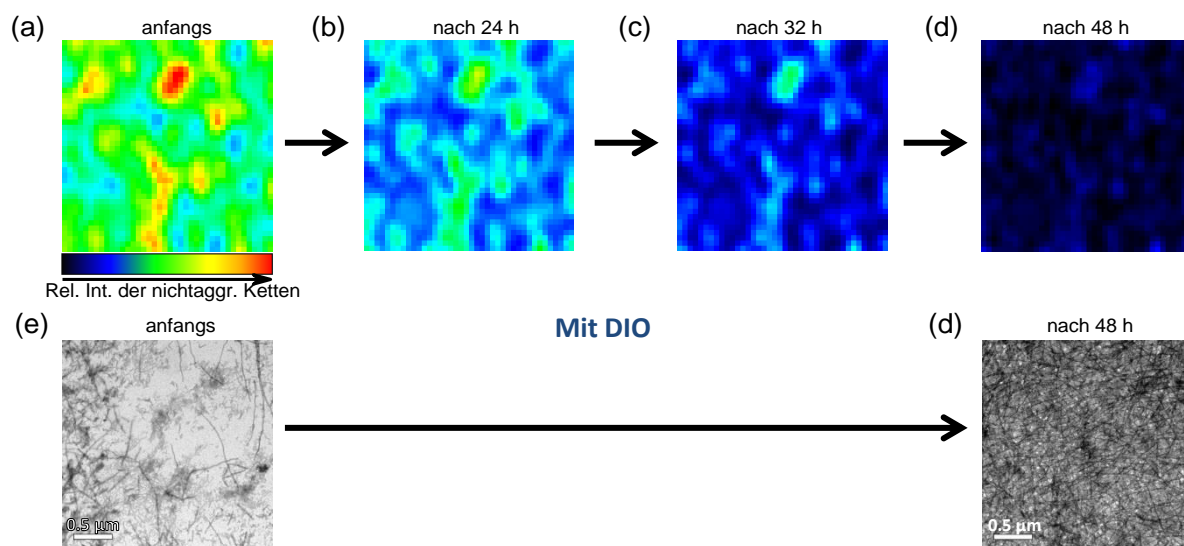


**Abbildung 15:** Ortsaufgelöste Photolumineszenzkarte (PLK) eines P3HT-Films, gesponnenen aus einer CB-Lösung (a) mit und (d) ohne DIO. Die Abmessungen sind in dem Bild gezeigt. Die Farbe der Maßstabsleiste (unten im Bild) entspricht der relativen Intensität der nichtaggregierten Polymerketten. Normierte Photolumineszenzspektren mit (b) niedrigster und (c) höchster integrierter Intensität der nichtaggregierten Polymerketten, gemessen an einem P3HT-Film, der aus einer CB-Lösung mit DIO gesponnen wurde. Die Spektren sind in die Beiträge von aggregierten (schwarze gefüllte Linie) und nichtaggregierten (farblich gefüllte Linie) Polymerketten getrennt. (e) Emissionsspektrum eines Pixels in Teil d. Alle Pixel dieser PLK zeigen das gleiche Emissionsspektrum ohne einen Anteil an Intensität von nichtaggregierten Polymerketten, daher die einheitlich schwarze Karte.

In dieser Studie untersuchen wir darüber hinaus die Entwicklung der Aggregate und der Morphologie in einem Polymerfilm auf einer längeren Zeitskala als Minuten. Die PLKs eines P3HT-Films mit DIO, die nach verschiedenen stündlichen Zeitintervallen seit dem Spincoating aufgenommen werden, zeigen bis nach 48 h seit dem Spincoating eine kontinuierliche Zunahme an Aggregaten, die durch Energietransfer von übrigen photoangeregten, nichtaggregierten Polymerketten bevölkert werden. Diese Entwicklung



der Aggregate auf einer Zeitskala von Stunden bestätigen wir ferner durch Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen eines P3HT-Films mit DIO, der 3 h nach dem Spincoating eine geringe Dichte an fibrillaren Strukturen aufweist, die sich nach 48 h in ein dichtes Netzwerk umwandeln (Abbildung 16). Der Anteil an Aggregaten in dem P3HT-Film mit DIO ist direkt nach dem Spincoating im Vergleich zu dem P3HT-Film ohne DIO leicht vermindert, nimmt aber durch den fortwährenden Aggregationsprozess in dem Film zu und ist nach 48 h höher als ohne DIO, mit einer umso größeren Konjugationslänge. Wir stellen somit fest, dass die DIO-Additivierung zu einem Aggregationsprozess und damit verbundenen optoelektronischen und morphologischen Veränderungen in dem metastabilen Polymerfilm führt, die über mehrere Stunden und Tage nach der Verfestigung fortauern. Wir begründen das durch Spuren an DIO, die anfangs nach dem Spincoating in dem Polymerfilm enthalten bleiben und über Stunden und Tage aus dem Film herausdiffundieren. Dieser Effekt muss bei der Präparation von Polymerfilmen beachtet werden, da sich dadurch sowohl die Morphologie als auch die optoelektronischen Eigenschaften des Films ändern.



**Abbildung 16:** Ortsaufgelöste Photolumineszenzkarten (25 µm x 25 µm) eines P3HT-Films, gesponnen aus einer CB-Lösung mit DIO, (a) anfangs, (b) 24 h, (c) 32 h und (d) 48 h nach dem Spincoating. Die Farbe der Maßstabsleiste entspricht der relativen Intensität der nichtaggregierten Polymerketten. Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen eines P3HT-Films, gesponnen aus einer CB-Lösung mit DIO, (e) 3 h und (f) 48 h nach dem Spincoating.

In einem erweiterten Test überprüfen wir anhand von Messungen an Zweischicht-Solarzellen mit P3HT als Elektronendonator und dem C<sub>60</sub>-Fulleren als Elektronenakzeptor, wie die unterschiedlichen Morphologien der P3HT-Filme ohne und mit DIO-Additivierung die Leistung von organischen Solarzellen beeinflussen. Durch moderates Erhitzen der Solarzellen über mehrere Stunden beschleunigen wir die C<sub>60</sub>-Diffusion in die P3HT-Schicht. Durch diesen Prozess verbessert sich die Leistung der Solarzelle mit dem unadditvierten P3HT-Film nur unwesentlich, wohingegen sich der Wirkungsgrad der Solarzelle mit dem

P3HT-Film, der aus der DIO-additivierten Lösung gesponnen wurde, nahezu verdoppelt. Wir erklären diese Leistungssteigerung durch eine Diffusion von  $C_{60}$  in die großen nicht-aggregierten Bereiche des P3HT-Films mit DIO – im Gegensatz zu einer gehemmten  $C_{60}$ -Diffusion in die kleinen nichtaggregierten Bereiche des P3HT-Films ohne DIO. Dadurch kann einerseits die Kontaktfläche zwischen P3HT und  $C_{60}$  vergrößert und somit die Ladungsträgertrennung verbessert werden. Andererseits kann durch entstehende Perkulationspfade auch ein verbesserter Ladungstransport zu den Elektroden auftreten. Diese Beobachtungen an Zweischichtsolarzellen stimmen mit Erkenntnissen aus Untersuchungen an Blendsolarzellen aus P3HT und dem löslichen  $C_{60}$ -Derivat PCBM überein, in denen P3HT zuerst aggregiert und PCBM in die nichtaggregierten Bereiche von P3HT diffundiert, ohne die Kristallinität von P3HT zu beeinflussen. Diese Erkenntnis hebt hervor wie wichtig es ist, den Aggregationsprozess des Polymers und den Einfluss des Lösungsmitteladditivs darauf zu verstehen.

Zusammenfassend schafft diese Studie neue Einblicke und Erkenntnisse über die Aggregatbildung und -entwicklung während des Trocknungsprozesses eines P3HT-Films unter dem Einfluss des Lösungsmitteladditivs DIO und die Auswirkungen auf dessen optoelektronische und morphologische Eigenschaften. Die erzielten Ergebnisse tragen aus einer neuen Perspektive dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitern aufzuklären. Die gewonnenen Erkenntnisse erklären und sensibilisieren für durch das Lösungsmitteladditiv verursachte Veränderungen, die bisher trotz der standardmäßigen Verwendung von Lösungsmitteladditiven größtenteils unbekannt waren. Das ist ein wesentlicher Schritt für die kontrollierte und gezielte Optimierung von Filmen auch von anderen semikristallinen Polymeren und damit für die Verbesserung der Stabilität und Effizienz von organischen Bauelementen.

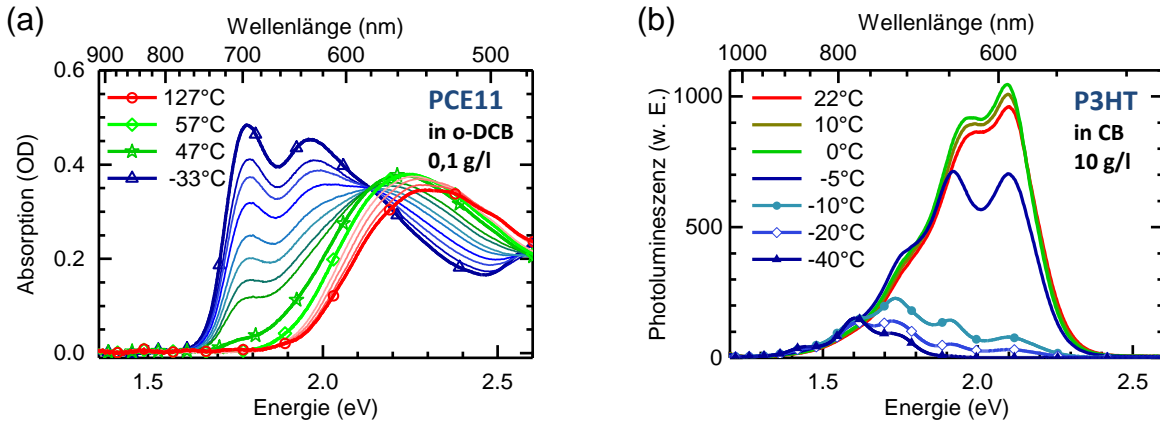
### **Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition**

*(Kapitel 4.2)*

Diese Publikation geht gezielt dem Aggregationsverhalten eines reinen Polymersystems während der Filmbildung auf den Grund. Dabei wird systematisch die Frage beantwortet, wie sich die Substrat-Temperatur bei dem Spincoating-Prozess auf die Aggregationskinetik während der Filmbildung und auf die Aggregate in dem resultierenden Polymerfilm auswirkt. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die kritische Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs eines Polymers in Lösung gelegt. Das Ziel ist hierbei zu zeigen, wie die Aggregatbildung und somit die optoelektronischen und morphologischen Eigenschaften von dünnen Filmen konjugierter Polymere rein durch die richtige Wahl der Spincoating-Temperatur kontrolliert werden können. Dabei sollen eine Kontrolle über die Ordnung der Aggregate in dem dünnen Film und zusätzliche Aussagen über die Kinetik der

Aggregatbildung bei verschiedenen Temperaturen erzielt werden. Als Testsystem dient dabei vor allem das Homopolymer P3HT, das seit Jahren als ein Hauptpfeiler in der Forschung an konjugierten Polymeren gilt. Weitere Testsysteme sind zwei donor-akzeptor-artige Copolymere mit geringer Bandlücke, die „Low-Bandgap“-Polymere PCE11 und PCPDTBT, die neuerdings für den Bau von hocheffizienten organischen Solarzellen verwendet werden. Ein viertes Testsystem ist das Homopolymer PFO, das eine hohe Bandlücke besitzt und wegen seiner hohen Quanteneffizienz besonders für die Forschung an organischen Leuchtdioden verwendet wird. Als experimentelle Methoden für Aufschlüsse über die Wechselwirkungen der Polymerketten dienen die stationäre und temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsspektroskopie, unterstützt durch diverse spektroskopische Analysemethoden. Insbesondere wird die mit 60 ms zeitaufgelöste in situ Absorptionsspektroskopie herangezogen und erstmalig temperaturabhängig verwendet. Die Kinetik der Aggregatbildung wird über mehrere Sekunden bis Minuten betrachtet.

Für das Auftragen einer Polymerlösung auf ein Substrat, um einen dünnen Polymerfilm herzustellen, dient eine besonders in Laboratorien häufig verwendete Technik: Das Spincoating (siehe Kapitel 2.3). Diese Studie konzentriert sich gezielt auf das Spincoating mit Substrat-Temperaturen, die um die kritische Temperatur  $T_c$  herum variiert werden. Die Voraussetzung dafür ist, den Parameter  $T_c$  für die untersuchten Polymersysteme zu kennen.  $T_c$  hängt von dem Molekulargewicht und dem Polydispersitätsindex ab (siehe Kapitel 2.3). Aus vorherigen Studien der Forschungsgruppe um Professor Köhler ist bekannt, dass für die selbe Charge von P3HT, PCPDTBT und PFO wie in dieser Studie, alle drei Polymere gelöst in Methyltetrahydrofuran (MTHF) mit einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ g/l}$  oder  $0,25 \text{ g/l}$ ,  $T_c$  für P3HT bei etwa  $-8^\circ\text{C}$  liegt, für PCPDTBT bei circa  $27^\circ\text{C}$  und für PFO bei  $-(27 \pm 15)^\circ\text{C}$ . Bisher unbekannt war  $T_c$  für PCE11. Daher lösen wir PCE11 in Ortho-Dichlorbenzol (o-DCB) mit einer Konzentration von  $c = 0,1 \text{ g/l}$  und messen die Absorptionsspektren der Polymerlösung bei verschiedenen Temperaturen während des Kühlens von  $127^\circ\text{C}$  auf  $-33^\circ\text{C}$ . Die spektralen Veränderungen und der Unordnung-Ordnung-Übergang folgen dabei dem Muster von vorherigen Studien an anderen Polymeren. Mehr Details zu der Bestimmung von  $T_c$  finden sich in der Studie in Kapitel 4.3 oder in der Literatur aus Kapitel 2. Wir zeigen, dass der Unordnung-Ordnung-Übergang in dem untersuchten PCE11-System unterhalb von etwa  $47^\circ\text{C}$  stattfindet. Um aus den Spincoating-Experimenten gute Filme zu erhalten, benötigen wir eine höhere Konzentration und teilweise andere Lösungsmittel. Wir testen daher mithilfe von temperaturabhängigen Photolumineszenzmessungen an einer P3HT-Lösung in Chlorbenzol (CB) mit einer Konzentration von  $c = 10 \text{ g/l}$ , wie sich  $T_c$  im Vergleich zu dem oben beschriebenen P3HT-System (P3HT in MTHF mit  $c = 0,1 \text{ g/l}$ ) verschiebt. Dabei kühlen wir die Lösung von  $22^\circ\text{C}$  auf  $-40^\circ\text{C}$ . Das Resultat:  $T_c$  erhöht sich lediglich um etwa  $6^\circ\text{C}$  auf  $-(2 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Die Ergebnisse der beiden Messungen sind in Abbildung 17 dargestellt. Die Erkenntnis, dass sich die kritische Temperatur  $T_c$  einer Polymerlösung nur geringfügig ändert, wenn die Konzentration etwa um den Faktor 10 variiert und ein Lösungsmittel mit einem leicht unterschiedlichen Löslichkeitsparameter verwendet wird, ist vorteilhaft für zukünftige Studien, die  $T_c$  als Parameter nutzen.

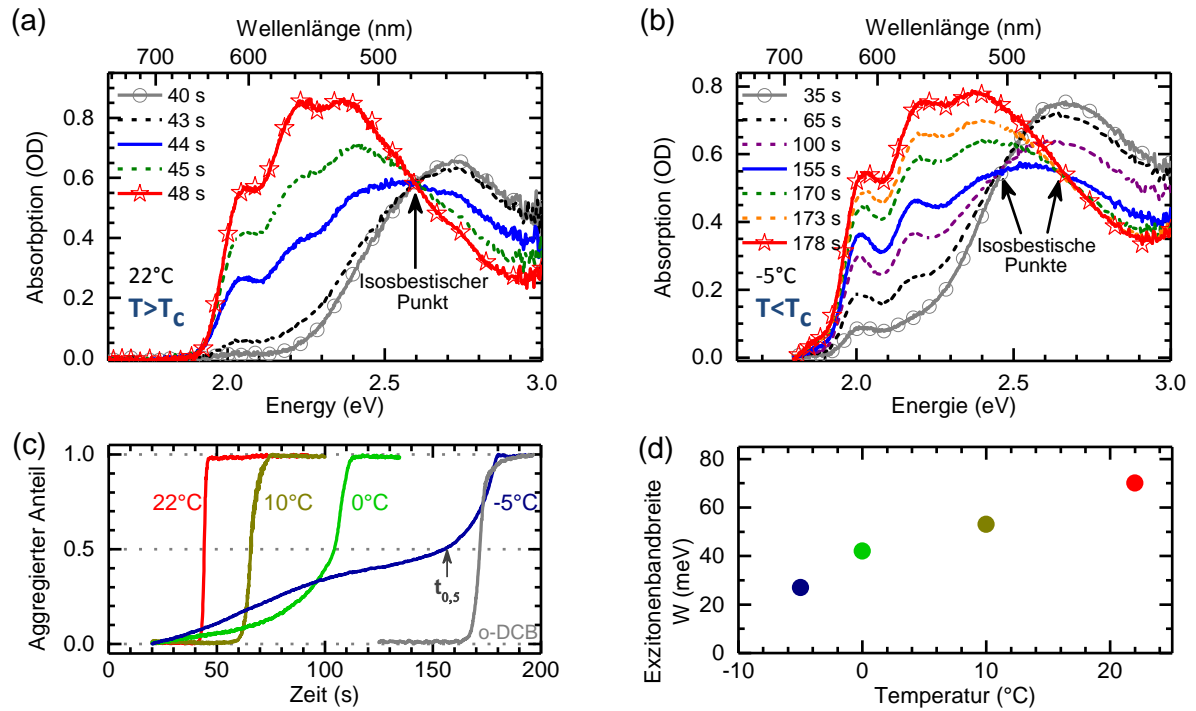


**Abbildung 17:** Bestimmung der kritischen Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs durch Kühlen einer Polymerlösung: (a) Absorptionsspektren von PCE11 in o-DCB bei  $c = 0,1$  g/l und (b) Photolumineszenzspektren von P3HT in CB bei einer Konzentration von  $c = 10$  g/l, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen während des Kühlvorgangs.

Nachdem wir  $T_c$  kennen, beleuchten wir als nächsten Schritt anhand von P3HT, das in CB gelöst ist, die Prozesse während des Spincoatings und damit die Kinetik der Aggregation (Abbildung 18). Dazu zeichnen wir die spektralen Dynamiken in der Absorption durch zeitaufgelöste in situ Absorptionsmessungen auf. Zuerst betrachten wir den Fall für Substrat-Temperaturen  $T > T_c$ . Zu Beginn des Spincoating-Prozesses wird das Substrat, das auf einer konstanten Temperatur gehalten wird, mit der Probenlösung benetzt und in Rotation versetzt, wodurch überschüssiges Material wegschleudert und das Lösungsmittel sukzessive verdampft. Die P3HT-Ketten liegen anfangs nichtaggregiert und ungeordnet in der Lösung beziehungsweise in dem flüssigen Film vor, wodurch sich ein breites und unstrukturiertes Absorptionsspektrum ergibt. Die Aggregation wird durch das verdampfende Lösungsmittel unterhalb einer kritischen Konzentration induziert (siehe Kapitel 3.2). Dabei findet eine Umwandlung von dem flüssigen Film in den festen Film statt und damit verbunden ein Unordnung-Ordnung-Übergang. Während dieses Prozesses nimmt die Absorption der höherenergetischen Komponente, die von ungeordneten Polymerketten stammt, ab und gleichzeitig wächst eine strukturierte Komponente bei niedrigerer Energie heraus, die den aggregierten Polymerketten zugeschrieben wird. Dieser Übergang bildet einen isosbestischen Punkt aus, der für die Aggregation charakteristisch ist (siehe Kapitel 4.1). Wenn der Phasenübergang beendet ist, liegt ein fester Polymerfilm vor.

In dem Fall von  $T < T_c$  findet dieser Prozess ebenfalls statt, allerdings erst nach der Zeit  $t_{0,5}$ , zu der sich bereits die Hälfte der Gesamtmenge an Aggregaten gebildet hat. Das erkennt man anhand der Transformationskurven, die den Anteil an gebildeten Aggregaten über die Spincoating-Zeit darstellen. Vor und nach der Zeit  $t_{0,5}$  scheint sich der „isosbestische“ Punkt bei verschiedenen Photonenenergien zu befinden und die Position und Ausprägung des 0-0 Peaks verändert sich. Wir folgern, dass sich H-Aggregate in dem noch flüssigen P3HT-Film bilden, sobald dieser eine Temperatur nahe oder unterhalb von  $T_c$  angenommen hat. Die Aggregate weisen eine schwächere exzitonische Kopplung und damit größere

Konjugationslänge auf. In der zweiten Hälfte des Transformationsprozesses wird die Ordnung innerhalb der Polymerketten durch die schnelle Aggregation unterhalb der kritischen Konzentration gestört und reduziert dabei ein wenig die Konjugationslänge der bereits gebildeten Aggregate.



**Abbildung 18:** Spincoating von P3HT in einer CB-Lösung mit einer Konzentration von  $c = 10$  g/l bei unterschiedlichen Substrat-Temperaturen oberhalb und unterhalb von  $T_c$ . (a,b) Absorptionsspektren zu verschiedenen Zeiten in dem Transformationsbereich während des Spincoatings, in Teil a oberhalb von  $T_c$  und in Teil b unterhalb von  $T_c$ . Das Spektrum zu der Zeit  $t_{0,5}$ , bis sich die Hälfte der Gesamtmenge an Aggregaten gebildet hat, ist als blaue Linie eingezeichnet. (c) Transformationskurven während des Spincoatings von P3HT in einer CB-Lösung bei unterschiedlichen Substrat-Temperaturen oberhalb (22°, 10°C) und unterhalb (0°C, -5°C) von  $T_c$ ; zusätzlich für P3HT in o-DCB mit  $c = 10$  g/l bei 22°C. Die horizontale Linie hilft dabei die Zeit  $t_{0,5}$  zu identifizieren. (d) Freie Exzitonbandbreite  $W$  der Aggregate in den P3HT-Filmen als eine Funktion der Substrat-Temperatur.

Die Transformationsrate, die als  $1/t_{0,5}$  definiert ist, nimmt mit sinkender Temperatur ab. Dass bei  $T < T_c$  anfangs in der Lösung gebildete Aggregate nicht die gesamte Aggregatbildung beschleunigen, zeigen wir durch die Berechnung der Aktivierungsenergie anhand eines Arrhenius-Plots der Transformationsrate. Die Wachstumsrate der Aggregate ist thermisch aktiviert, mit einer Energie von 310 meV. Dieser Wert ist das Dreifache der Energie die nötig ist, um durch das viskose Lösungsmittel zu diffundieren. Wir schließen daraus, dass die Wachstumsrate vor allem durch die Planarisierung der Polymerketten bestimmt wird, die mit der Anlagerung an ein Nukleierungszentrum verbunden ist. Die Aggregatbildung ist folglich durch die Wachstumsrate begrenzt, anstatt durch die Nukleierungsrate. Wir belegen auch, dass der Grund für die Bildung von Aggregaten vor der

eigentlichen Transformation bei Substrat-Temperaturen  $T < T_c$  tatsächlich die Temperatur  $T_c$  ist und nicht die verlängerte Zeit für die Aggregation. Das gelingt uns mit einem Vergleich der Transformationskurven für P3HT in CB unterhalb von  $T_c$  und für P3HT in dem höher siedenden Lösungsmittel o-DCB oberhalb von  $T_c$ .

Als nächster Schritt ist es wichtig zu identifizieren, wie die Veränderungen in der Aggregatbildung durch die Variation der Spincoating-Temperatur die optoelektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymerfilme quantitativ beeinflussen. Es ist bekannt, dass ein P3HT-Film aus amorphen Bereichen mit ungeordneten, nichtaggregierten Polymerketten und aus geordneten Bereichen mit aggregierten Polymerketten besteht. Mithilfe der in der Studie aus Kapitel 4.1 präsentierten Methode identifizieren wir die Aggregatabsorptionspektren. Eine quantitative Analyse zeigt, dass die sinkende Spincoating-Temperatur den Anteil an Aggregaten in den resultierenden Polymerfilmen nicht ändert. Dennoch weisen die Aggregate in Filmen, die auf kälteren Substraten – insbesondere unterhalb von  $T_c$  – gespreitet werden, eine insgesamt kleinere Exzitonenbandbreite  $W$  und damit verbunden eine schwächere exzitronische Kopplung und größere Konjugationslänge auf als Aggregate in Filmen, die auf wärmeren Substraten gesponnen werden (Abbildung 18). Diese Eigenschaften bedeuten eine erhöhte Ordnung innerhalb der gebildeten Aggregate. Die Spincoating-Temperatur hat somit einen signifikanten Einfluss auf die Aggregation und damit auf die zugehörigen optischen und morphologischen Änderungen während der Filmbildung und in dem Film. Die Variation der Spincoating-Temperatur, mit der kritischen Temperatur  $T_c$  als Parameter, erlaubt es folglich die optoelektronischen Eigenschaften der resultierenden Polymerfilme zu steuern, eine erhöhte Ordnung zu induzieren und damit systematisch die Effizienz von organischen Bauelementen zu verbessern.

Eine derartige Veränderung in dem Charakter der Aggregate, wie bei dem Spincoating mit Substrat-Temperaturen unterhalb von  $T_c$ , kann auch beispielsweise durch die Zugabe einer geringen Menge eines hochsiedenden Lösungsmitteladditivs wie Diiodoktan zu der Polymerlösung erreicht werden. Allerdings bleibt das Additiv über Stunden und Tage in dem Film enthalten und verursacht eine fortschreitende Kristallisation und morphologische Veränderungen (siehe die Studie in Kapitel 4.1). Wir vergleichen daher die Absorptionsspektren von frischen Filmen nach dem Spincoating und einen Tag später. Durch die unveränderten Spektren belegen wir die Stabilität der Filme unserer Studie, die aus dem temperaturabhängigen Spincoating resultieren. Diese Stabilität ist ein entscheidender Vorteil für die Herstellung von Filmen für die Anwendung in organischen Bauteilen.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, ob die oben präsentierten Ergebnisse nur für P3HT gelten oder auch auf andere Polymere übertragbar sind und damit mehr allgemein für Polymere gelten. Um einerseits die breite Anwendbarkeit unserer Methode zu zeigen und um andererseits auf die feinen Unterschiede zwischen verschiedenen Polymersystemen aufmerksam zu machen, erweitern wir die Studie auf drei andere Materialsysteme: Zwei donor-akzeptor-artige Copolymere mit geringer Bandlücke, die „Low-Bandgap“-Polymere

PCE11 und PCPDTBT, sowie das Homopolymer Polyfluoren (PFO) mit hoher Bandlücke. Sie alle haben eine kritische Temperatur nahe der Raumtemperatur.

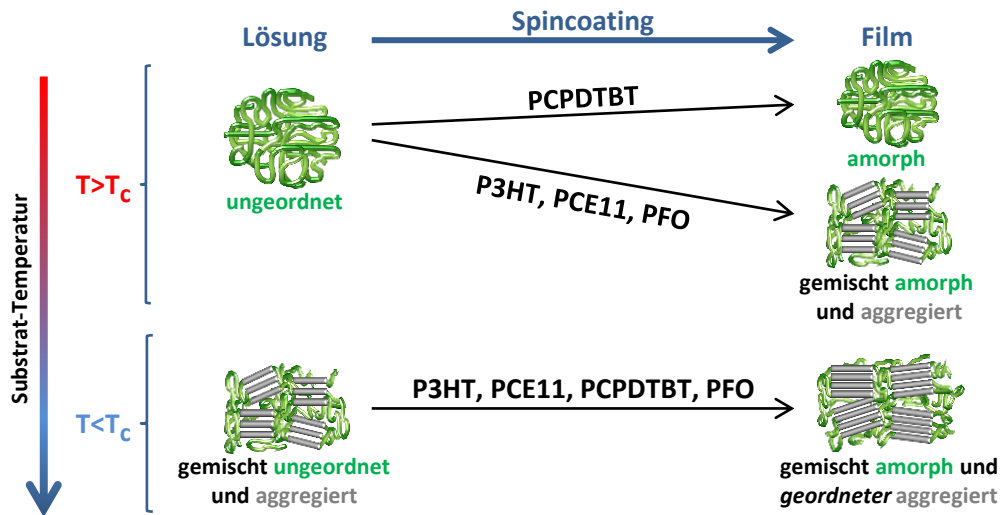
Bei den zeitaufgelösten in situ Absorptionsmessungen während des Spincoatings von PCE11 in Ortho-Dichlorbenzol (o-DCB) bei einer Substrattemperatur oberhalb von  $T_c$  zeigen sich analog zu P3HT drei Zeitbereiche. In dem ersten Zeitbereich liegt PCE11 in seiner ungeordneten Form in Lösung vor. In dem zweiten Zeitbereich findet während des Übergangs von dem flüssigen zu dem festen Film ein Unordnung-Ordnung-Übergang mit einem isosbestischen Punkt in den Absorptionsspektren statt. Der dritte Zeitbereich zeigt das Filmspektrum von PCE11, das aus einer Mischung aus amorphen und aggregierten Bereichen besteht. Bei dem Spincoating von PCE11 unterhalb von  $T_c$  ist der Anteil an Aggregaten in der Lösung und in dem Film erstaunlicherweise gleich. Das impliziert, dass der maximale Anteil an Aggregaten aus entropischen Gründen bereits in der Lösung realisiert ist. Eine derartige Beobachtung wurde in vorherigen Studien beispielsweise bei PCPDTBT gemacht. In P3HT müssen sich diese Aggregate unterhalb von  $T_c$  erst ausbilden. In einer erweiterten Analyse zeigen wir, dass sich durch das Spincoating unterhalb von  $T_c$ , im Vergleich zu oberhalb von  $T_c$ , der Anteil an Aggregaten nicht ändert. Dennoch weisen die Aggregate in Filmen, die unterhalb von  $T_c$  gespreitet werden, einen erhöhten J-Charakter auf und damit eine schwächere Kopplung zwischen den Ketten und eine größere Konjugationslänge. Diese Eigenschaften bedeuten wie bei P3HT eine erhöhte Ordnung innerhalb der gebildeten Aggregate. Unsere Beobachtungen gelten damit für P3HT, dessen Aggregate einen vorherrschenden H-Charakter haben, und für PCE11, dessen Aggregate auf einen ungeordnet gemischten HJ-Charakter hindeuten.

Bei dem Spincoating von PCPDTBT in Chlorbenzol bei einer Substrattemperatur oberhalb von  $T_c$  ergeben sich zeitaufgelöste in situ Absorptionsspektren, die sich nicht verändern und charakteristisch für ungeordnete Polymerketten sind. Die Lösung enthält somit ungeordnete PCPDTBT-Ketten und der resultierende Film ist rein amorph. Bei dem Spincoating von PCPDTBT unterhalb von  $T_c$  ist die Aggregation thermodynamisch bevorzugt, wodurch sich wie bei P3HT aus einer Lösung mit ungeordneten Polymerketten während des Spincoatings Aggregate bilden und ein Film mit gemischten amorphen und aggregierten Bereichen entsteht. Ein Vergleich mit vorherigen Studien zeigt, dass die entstandenen PCPDTBT-Aggregate einen gemischten HJ-artigen Charakter besitzen.

Das Polymer PFO verhält sich bei dem Spincoating oberhalb und unterhalb von  $T_c$  ähnlich wie P3HT. In beiden Fällen entsteht aus einer Lösung mit ungeordneten Polymerketten durch das Spincoating ein Film mit einer Mischung aus amorphen und aggregierten Bereichen. Der genaue Aggregationsprozess ist dabei noch unbekannt, aber die resultierenden PFO-Filme unterscheiden sich in der Ausprägung des 0-0 Peaks der  $\beta$ -phase von aggregierten Polymerketten. Daraus resultiert für die Aggregate in Filmen von PFO, die aus einer Polymerlösung bei einer Substrat-Temperatur nahe  $T_c$  gespreitet werden, eine

schwächere Kopplung zwischen den Ketten und eine größere Konjugationslänge. Diese Eigenschaften bedeuten wie für P3HT eine erhöhte Ordnung innerhalb der Aggregate.

Die gefundenen Zusammenhänge sind schematisch in Abbildung 19 dargestellt.



**Abbildung 19:** Schema für den Einfluss der Substrat-Temperatur, insbesondere der kritischen Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs in Lösung, bei dem Spincoating von Lösungen verschiedener Polymere (Namen auf den Pfeilen) auf die Aggregate in dem resultierenden Film. Gezeigt sind die Konformationen der Polymerketten in Lösung zu Beginn (links) und in dem Film am Ende (rechts) des Spincoating-Vorgangs.

Zusammenfassend schafft diese Studie neue Einblicke und Erkenntnisse über die Art und die Kinetik der Aggregatbildung von verschiedenen Polymeren während der Filmbildung unter dem Einfluss der Spincoating-Temperatur. Dabei wird systematisch für die Homopolymere P3HT und PFO sowie für die donor-akzeptor-artigen Low-Bandgap-Polymere PCE11 und PCPDTBT beleuchtet, wie die kritische Temperatur  $T_c$  des Unordnung-Ordnung-Übergangs der Polymere in Lösung als Parameter genutzt werden kann um zu steuern, welche Aggregate sich in einem Polymerfilm bilden. Das ermöglicht eine Kontrolle über die optoelektronischen und morphologischen Eigenschaften von dünnen Filmen konjugierter Polymere und eine Erhöhung der Ordnung der Aggregate in dem Film, rein durch die richtige Wahl der Spincoating-Temperatur. Gleichzeitig sensibilisiert diese Studie für die feinen Unterschiede in der Aggregation verschiedener Polymersysteme. Die erzielten Ergebnisse tragen aus einer neuen Perspektive dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären. Die gewonnenen Erkenntnisse lassen sich leicht auf bereits vorhandene Techniken anwenden und eröffnen ein großes Potenzial für weitere Entwicklungen in dem Bereich der industriellen Lösungsprozessierung. Mit der präsentierten Methode können morphologisch stabile, dünne Filme hergestellt werden, bei denen auf eine Vor- und Nachbehandlung verzichtet werden kann. Das ist ein wesentlicher Schritt für die kontrollierte und gezielte Prozessierung



und Optimierung von Filmen und damit für die Verbesserung der Stabilität und Effizienz von organischen Bauelementen.

### **The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

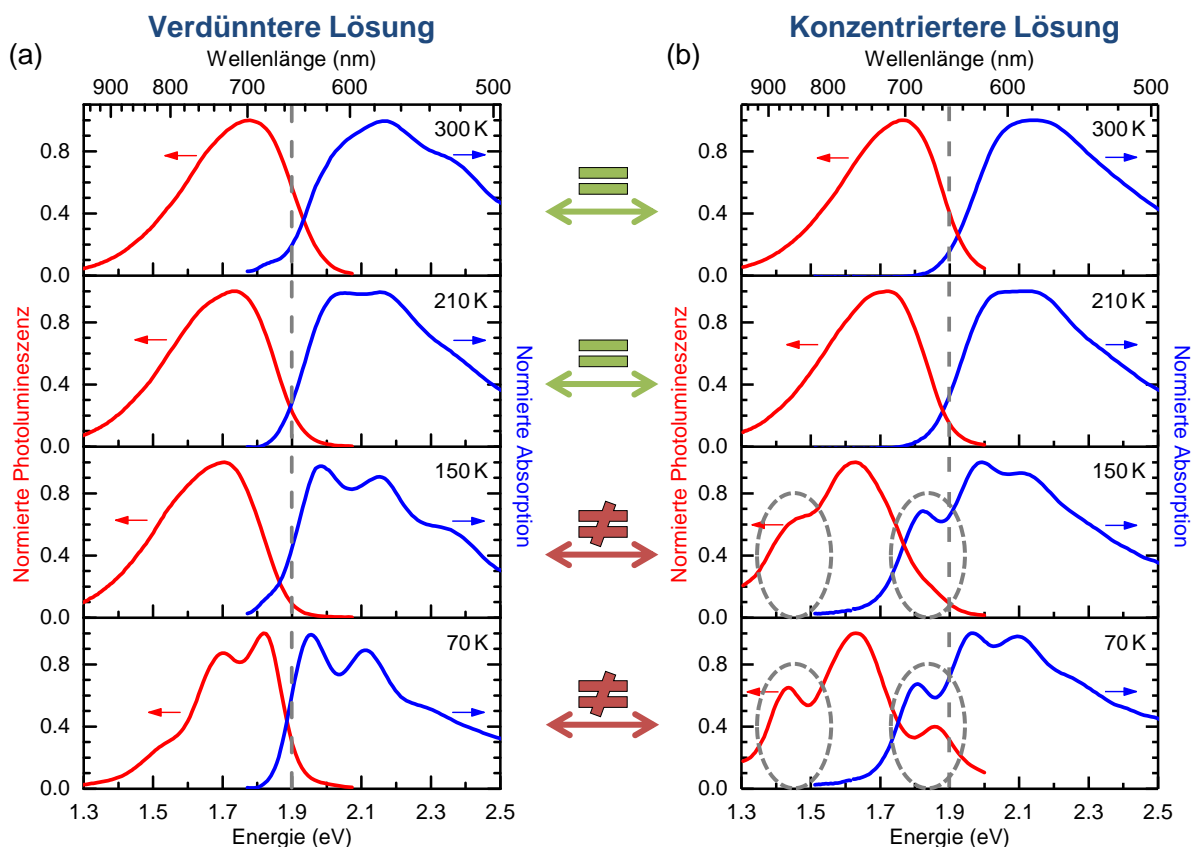
*(Kapitel 4.3)*

Diese Publikation befasst sich damit, den bisher wenig bekannten Aggregationsprozess des löslichen kleinen Moleküls p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, kurz „T1“, das erfolgreich in effizienten organischen Solarzellen verwendet wird, genauer zu verstehen. Dabei wird der Einfluss der intermolekularen Wechselwirkungen von T1 auf dessen angeregte Zustände durch die Aggregation in Lösung und in dem dünnen Film systematisch erforscht und erklärt. Die Testsysteme sind T1 in verdünnter und konzentrierter Lösung aus Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität und in einem gesponnenen Film. Als experimentelle Methode dient die temperaturabhängige Absorptions- und Emissionsspektroskopie, unterstützt durch diverse spektroskopische Analysemethoden und quantenchemische Berechnungen.

In dieser Studie induzieren wir eine Aggregation, indem wir die donor-akzeptor-artigen T1-Moleküle in ein Lösungsmittel – in unserem Fall Methyltetrahydrofuran (MTHF) – geben und die Lösung kontrolliert abkühlen. Mit sinkender Temperatur ergeben sich in der Lösung spektrale Dynamiken in Absorption und Photolumineszenz, die sich in einer verdünnten und in einer konzentrierteren Lösung (Konzentration  $c = 4,1 \cdot 10^{-5}$  M beziehungsweise  $c = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M) ab einer gewissen Temperatur markant unterscheiden (Abbildung 20).

Als erster Schritt ist es notwendig, die durch die Temperaturniedrigung induzierten Veränderungen in den optischen Spektren zu verstehen. Das gelingt uns, indem wir zuerst die verdünntere Lösung betrachten, da sich in ihr nur Monomere von T1 befinden. „Monomere“ sind Moleküle, die in einer amorphen Umgebung vorliegen und lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken. Die bathochrome Verschiebung (hin zu niedrigen Energien) und die zunehmende Strukturierung des Absorptionsspektrums durch die sinkende Temperatur können wir einem sukzessiven Ausfrieren von Rotationsdynamiken und somit einer Planarisierung der Moleküle zuschreiben. Das stimmt mit quantenchemischen Berechnungen überein, die eine niedrige Rotationsenergie für die Grundzustandsgeometrie von T1 vorhersagen. Die Veränderungen in den Photolumineszenzspektren sind dagegen ungewöhnlich. Die quantenchemischen Berechnungen für die Geometrie von T1 in dem relaxierten angeregten Zustand zeigen ein vollständig flaches Molekül, das in der Emission ein spektrales Spiegelbild der Absorption zeigen sollte. Dieses Spiegelbild wird bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur von MTHF, die sich bei 137 K befindet, und in einer Lösung von T1 in dem unpolaren Lösungsmittel Hexan beobachtet. Zudem ergibt eine Analyse der natürlichen Übergangorbitale, dass der erste angeregte Zustand von T1 einen Ladungstransfer-Charakter („charge transfer character“)

besitzt und damit ist eine Zunahme des Dipolmoments verbunden. Wir können damit logisch schlussfolgern, dass die Veränderungen in den Emissionsspektren von Wechselwirkungen zwischen den angeregten T1-Molekülen mit dem polaren Lösungsmittel MTHF stammen. Da die Lösungsmittelmoleküle unterhalb ihrer Glas temperatur nicht mehr fluktuieren, wird die Emissionsenergie von T1 nur durch elektronische Polarisation der MTHF-Moleküle verschoben, während die Struktur des Emissionsspektrums erhalten bleibt.



**Abbildung 20:** Normierte Darstellung von Photolumineszenz- (rote Linien) und Absorptionsspektren (blaue Linien) von T1 in einer MTHF-Lösung (a) verdünnter bei einer Konzentration  $c = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  und (b) konzentrierter bei  $c = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , bei verschiedenen Temperaturen (jeweils rechts oben in Kelvin angegeben). Die vertikalen grauen Linien bei 1.9 eV sind eine Hilfestellung für das Auge und die grauen Ovale markieren spektrale Unterschiede zwischen den beiden Lösungen.

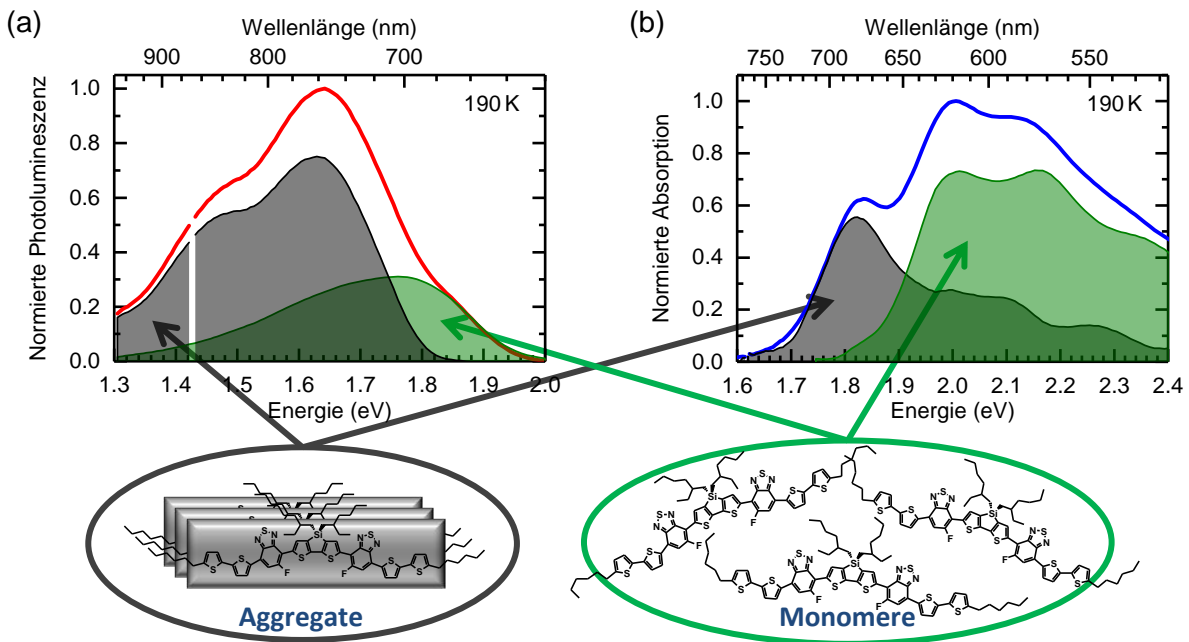
Bei der Betrachtung der absoluten Werte fällt auf, dass die Photolumineszenz oberhalb der Glas temperatur von MTHF mit sinkender Temperatur abnimmt, obwohl die Absorption anfangs zunimmt. Mit unseren Messergebnissen aus der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung („time-correlated single photon counting“) und dem Vergleich mit einer vorherigen Studie zu Pyren-Derivaten, schreiben wir dieses Phänomen einer Bildung von nicht-emissiven exzimer-ähnlichen Zuständen zu, die durch kollidierende Moleküle während des Kühlens entstehen. Unterhalb der Glas temperatur von MTHF nimmt die Photolumineszenz mit sinkender Temperatur zu. Diesen Effekt begründen wir dadurch, dass translatorische und Dreh-Bewegungen unterhalb der Glas temperatur gehemmt werden, wodurch

nicht-emissive Zerfallskanäle wie Exzimerbildung und Inter-System-Crossing von dem angeregten Singulett- auf den Triplett-Zustand unterdrückt werden.

Mit diesem Wissen können wir die temperaturabhängigen optischen Spektren der verdünnten und der konzentrierteren Lösung vergleichen. Wie bereits eingangs erwähnt, gibt es ab einer gewissen Temperatur, die sich bei 204 K befindet, deutliche spektrale Unterschiede (Abbildung 20). Sowohl in der Absorption als auch in der Emission tritt dann eine zusätzliche niederenergetische Komponente hervor, die wir den Aggregaten von T1 zuschreiben. In diesem Zusammenhang bezeichnen wir elektronisch wechselwirkende Moleküle mit zumindest kurz-reichweitiger Ordnung als „Aggregate“. Eindeutige Indizien für das Auftreten von Aggregation sind ein Absorptions-Peak bei niedrigerer Energie als der höchstenergetische Emissions-Peak und ein isosbestischer Punkt in den temperaturabhängigen Absorptionsspektren unterhalb von 204 K, an dem sich die Absorptionsspektren bei den verschiedenen Temperaturen schneiden.

Mithilfe einer in dieser Studie demonstrierten Näherungsmethode identifizieren und trennen wir die spektralen Beiträge von Aggregaten und Monomeren in den gemessenen Spektren (Abbildung 21). Dadurch können wir die spektralen Unterschiede detailliert und quantitativ analysieren. Die Korrektheit der Näherungsmethode und somit der resultierenden Spektren der beiden Konformationen bestätigen wir durch anregungsabhängige Emissionsspektroskopie und Franck-Condon-Analysen. Die Ermittlung des Aggregatgehalts mit dieser Methode erlaubt eine schnelle und günstige Routine-Bewertung von Filmen, die für angewandte Prozessierungstechniken und für organische Solarzellen gedacht sind, ohne zeitaufwändige und teure strukturelle Techniken nutzen zu müssen. Das ist möglich, weil der Gehalt an Aggregaten in dem Film beispielsweise mit dem Füllfaktor in organischen Solarzellen skaliert.

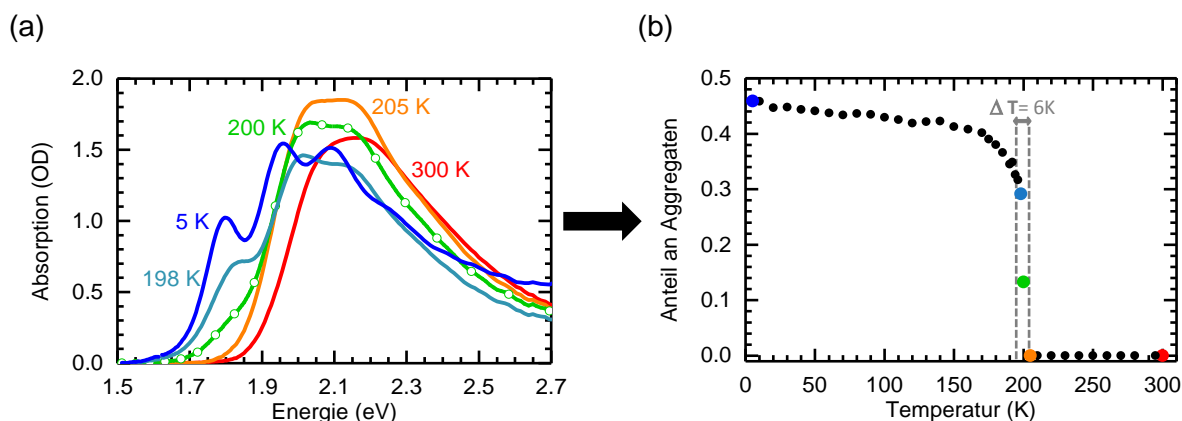
Bei einer detaillierten Betrachtung und Diskussion der temperaturabhängigen Absorptions- und Emissionsspektren von T1 in der konzentrierteren MTHF-Lösung sehen wir einen temperaturinduzierten Unordnung-Ordnung-Übergang. Bemerkenswert ist dabei, dass obwohl das „kleine“ donor-akzeptor-artige Molekül T1 kein Polymer ist, die Aggregation durch das Kühlen einer Lösung ebenfalls über einen ausgeprägten dreistufigen Mechanismus stattfindet. Die drei Bereiche ordnen wir (i) der Planarisierung des Rückgrates und damit einer Erhöhung der Konjugationslänge, (ii) der eigentlichen Aggregatbildung und (iii) einer weiteren Planarisierung der Aggregate zu. Diese Bereiche finden sich analog bei der temperaturinduzierten Aggregation in Lösung von einigen  $\pi$ -konjugierten Polymeren, wie beispielsweise Polymere mit den Basiseinheiten Thiophen (P3HT), Fluoren (PFO) und Phenylvinyle (MEH-PPV) oder das Low-Bandgap-Polymer PCPDTBT. Mit dieser Erkenntnis verallgemeinert die Studie damit den dreistufigen Mechanismus des Unordnung-Ordnung-Übergangs von Polymeren auf lösliche kleine Moleküle.



**Abbildung 21:** Trennung (a) des Photolumineszenzspektrums (rote Linie) und (b) des Absorptionsspektrums (blaue Linie) von T1 in einer konzentrierteren MTHF-Lösung ( $c = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M) bei einer Temperatur von 190 K in die spektralen Beiträge von Aggregaten (schwarze gefüllte Linie) und Monomeren (grüne gefüllte Linie). Als Veranschaulichung sind ein Aggregat und drei Monomere von T1 unten in der Abbildung schematisch dargestellt.

Ebenso wie bei semisteifen Polymeren findet der Prozess der Planarisierung des Rückgrates *a priori* zu dem Ermöglichen der intermolekularen Wechselwirkung auch bei dem flachen Molekül T1 statt. Hinsichtlich der schwachen Torsionen in der Grundzustandsgeometrie von T1 in MTHF ist es erstaunlich, dass eine Planarisierung des molekularen Rückgrates *vor* der Aggregation auftritt und nicht erst durch geometrische Reorganisation *nach* der Aggregation induziert wird. Der Vergleich der Aggregatbildung in dem steifen Molekül T1 mit derjenigen in  $\pi$ -konjugierten Polymeren betont die Bedeutung von Torsionsdynamiken in dem generellen Aggregationsprozess von  $\pi$ -konjugierten Halbleitermaterialien.

In dem Temperaturbereich, in dem die Aggregation stattfindet, finden wir in den Absorptionsspektren einen isobestischen Punkt. Dort können wir die Änderung der Oszillatorenstärke durch die Aggregation berechnen, indem wir die Abnahme der Monomerabsorption mit der Zunahme an Aggregatabsorption vergleichen. Das Resultat ist eine Oszillatorenstärke in den Aggregaten, die nur 64% von derjenigen in den Monomeren beträgt. Mit diesem Wissen und der Extraktion der Aggregat-Absorptionsspektren können wir den relativen Anteil an Aggregaten in der konzentrierteren T1-Lösung in MTHF für jede gemessene Temperatur berechnen und als Funktion der Temperatur darstellen (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** (a) Absorptionsspektren von T1 in einer konzentrierteren MTHF-Lösung ( $c = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) bei markanten Temperaturen (jeweils in Kelvin angegeben) zwischen 300 K und 5 K. (b) Anteil an Aggregaten von T1 in MTHF mit einer Konzentration  $c = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  als Funktion der Temperatur. Der zu den Spektren in Teil a gehörende Anteil an Aggregaten ist in Teil b entsprechend farblich markiert. Die grauen Linien in Teil b kennzeichnen den schmalen Bereich des Unordnung-Ordnung-Übergangs.

Der Verlauf des relativen Anteils an Aggregaten in der konzentrierteren T1-Lösung in MTHF als Funktion der Temperatur zeigt einen sehr steilen Anstieg bei etwa 200 K, in einem Temperaturbereich von nur 6 K. Der maximale Anteil an Aggregaten in Lösung beträgt etwa 45% bei 5 K. Das „kleine“ Molekül T1 weist einen wohl-definierten Phasenübergang erster Ordnung von Monomeren auf Aggregate auf. Dieses Faktum zeugt von der hohen Ordnung und Kristallisierbarkeit von T1. Wenn wir den temperaturabhängigen Anteil an Aggregaten des monodispersen T1 mit demjenigen von zwei polydispersen P3HT-Polymerproben mit dem gleichen Molekulargewicht, aber einem unterschiedlichen Polydispersitätsindex (PDI) von 1.16 und 2.0 aus einer anderen Studie vergleichen, zeigt sich eine kontinuierliche Abflachung dieses Übergangs mit zunehmendem PDI. Wir quantifizieren die Breite des Übergangs indem wir die volle Breite bei halbem Maximum („FWHM“) der ersten Ableitung des temperaturabhängigen Aggregatanteils berechnen. Somit können wir den Einfluss des PDI auf die Steilheit des Unordnung-Ordnung-Übergangs und damit auf den generellen Aggregationsprozess in  $\pi$ -konjugierten Halbleitern identifizieren.

Eine weitere beachtliche Erkenntnis dieser Publikation ist, dass dünne Filme aus T1 so präpariert werden können, dass sie im Wesentlichen nur Aggregate enthalten – im Gegensatz zu Filmen aus semikristallinen Polymeren, die typischerweise nur etwa 60% Aggregate beinhalten. Um das zu zeigen, vergleichen wir anregungsabhängige Emissionsspektren von Lösungen aus aggregiertem T1 in MTHF und Lösungen aus T1 in dem stark polaren Lösungsmittel Ethanol, in dem nur Aggregate vorliegen, mit gesponnenen Filmen von T1. Nachdem der Füllfaktor in organischen Solarzellen mit dem Gehalt an Aggregaten im Film korreliert, können wir davon ausgehen, dass der hohe Gehalt an Aggregaten der Grund für die exzellente Leistung von Solarzellen aus T1 ist.

Zusammenfassend schafft diese Publikation ein klares Bild von dem Aggregationsprozess der niedermolekularen Verbindung T1. Die erzielten Ergebnisse dieser Publikation tragen – durch den Vergleich mit Studien an  $\pi$ -konjugierten Polymeren – wesentlich dazu bei, den generellen Prozess der Aggregatbildung in  $\pi$ -konjugierten organischen Halbleitermaterialien aufzuklären und dabei die Abhängigkeit von molekularen Parametern wie Polydispersität und Molekulargewicht aufzuzeigen. Darüber hinaus ermöglichen es die gewonnenen Erkenntnisse, durch gezielteres Prozessieren und schnellere Analysen die Effizienz von molekularen organischen Solarzellen weiter zu steigern.

### **Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

*(Kapitel 4.4)*

In dieser Publikation wird das dynamische Aggregationsverhalten der kleinen, donor-akzeptor-artigen Moleküle p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> („T1“) und p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> („H1“), die in effizienten organischen Solarzellen eine erfolgreiche Verwendung finden, in der Lösung, während des Spincoatings und in dem dünnen Film aufgeklärt. Dabei werden verschiedene Aggregationspfade für T1 und die verhinderte Aggregation von H1 in der Lösung genauer untersucht und erklärt, warum H1 in einem Film dennoch aggregiert vorliegen kann. Die Testsysteme sind T1 und H1 in verdünnterer und konzentrierterer Lösung aus Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Polarität und in einem gesponnenen Film. Für Aufschlüsse über die Wechselwirkungen der Moleküle dient eine Kombination aus experimentellen Methoden und Simulationen. Dazu gehören die temperaturabhängige stationäre Absorptions- und Emissionsspektroskopie und die zeitaufgelöste in situ Absorptionsspektroskopie sowie Molekulardynamik- (MD)-Simulationen, die auf Kraftfeldern beruhen, die aus quantenchemischen zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT)-Berechnungen abgeleitet werden.

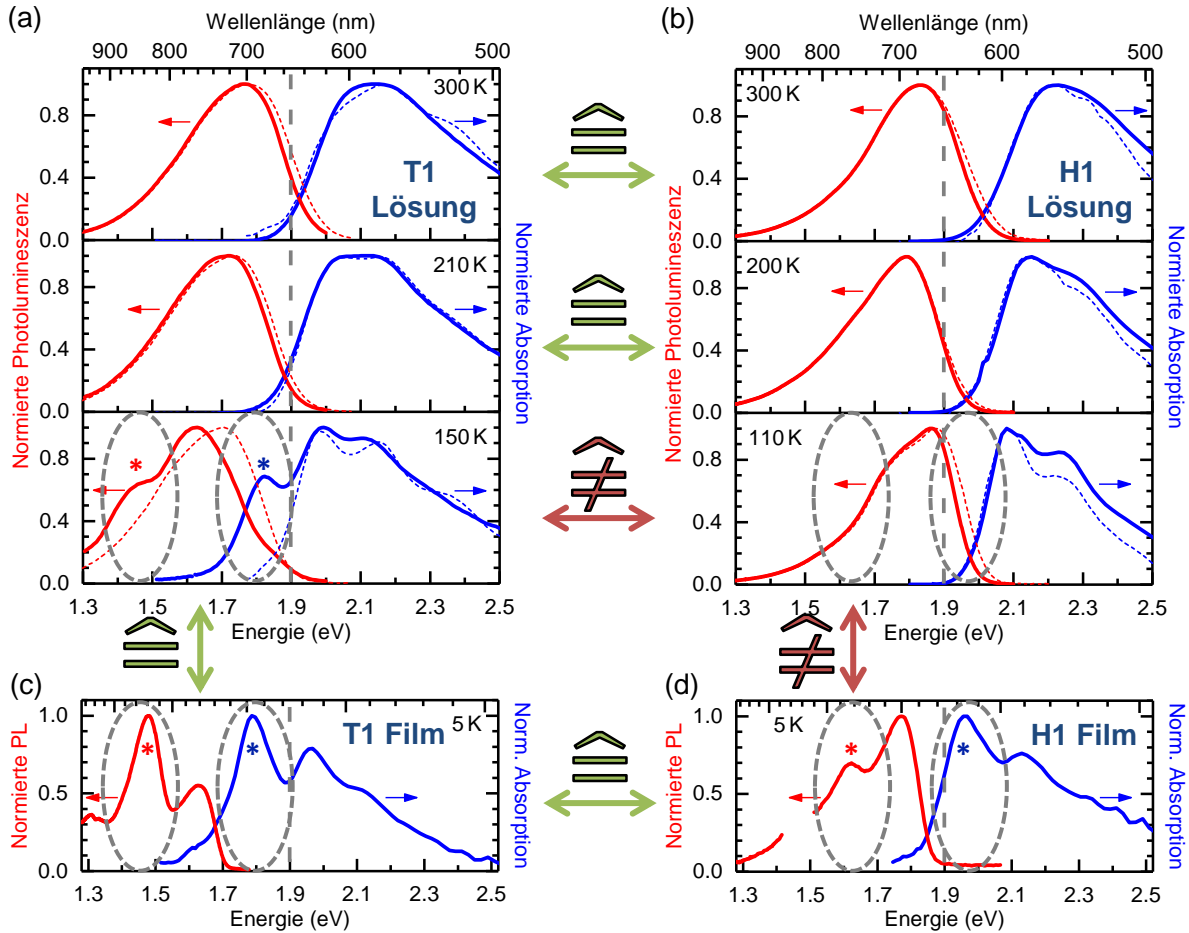
Ob eine Aggregation der T1- und H1-Moleküle in einer Lösung induziert werden kann, testen wir, indem wir die Moleküle in verschiedenen Konzentrationen in das Lösungsmittel Methyltetrahydrofuran (MTHF) geben und die Lösungen kontrolliert abkühlen. Mit sinkender Temperatur ergeben sich in den optischen Spektren der Lösungen spektrale Dynamiken, die sich in einer verdünnteren und in einer konzentrierteren Lösung von T1 unterhalb einer gewissen Temperatur markant unterscheiden, von H1 aber nicht (Abbildung 23). Zudem vergleichen wir T1 und H1 in dem unpolaren Lösungsmittel Hexan bei Raumtemperatur. In der Studie in Kapitel 4.3 diskutieren wir diese spektralen Dynamiken und Unterschiede für T1 im Detail. Ein Vergleich der optischen Spektren der verdünnteren Lösung von H1 und T1 zeigt das gleiche spektrale Verhalten, das alleine von Monomeren stammt. In diesem Zusammenhang bezeichnen wir Moleküle, die in einer amorphen Umgebung vorliegen und lediglich durch Van-der-Waals-Kräfte wechselwirken, als „Monomere“ und elektronisch

wechselwirkende Moleküle mit zumindest kurz-reichweitiger Ordnung als „Aggregate“. Während sich die optischen Spektren von T1 in der konzentrierteren Lösung oberhalb der kritischen Temperatur von 205 K mit den Spektren der verdünnteren Lösung decken, unterscheiden sie sich unterhalb von 205 K, da sich Aggregate von T1 bilden, deren Spektren die Monomerspektren überlagern und zusätzliche nieder-energetische Komponenten hervorbringen. Für H1 hingegen decken sich die optischen Spektren der verdünnteren und hoch konzentrierten Lösung selbst bei tiefen Temperaturen. Wir schließen daraus, dass H1 im Gegensatz zu T1 in einer Lösung keine Aggregate bildet. Diese Beobachtung bestätigen wir zudem durch anregungsabhängige Emissionsspektren der konzentrierteren Lösungen.

Als nächsten Schritt untersuchen wir durch Spincoating hergestellte Filme auf Aggregate, da vorherige morphologische Studien für gesponnene Filme von T1 und H1 geordnete Strukturen berichtet haben. Die Absorptions- und Emissionsspektren der dünnen Filme von T1 und H1 sind von den Übergängen der Aggregate dominiert, T1 noch stärker als H1 (Abbildung 20). H1 kann demnach prinzipiell Aggregate in einem dünnen Film bilden, jedoch nicht in der Lösung, und weist somit ein bedeutend unterschiedliches Aggregationsverhalten verglichen mit T1 auf. Die Aggregatbildung muss deshalb während des Spincoatings stattfinden. Für eine genauere Analyse der Aggregation nehmen wir deshalb zeitabhängige in situ Absorptionsspektren von H1 während des Spincoatings auf. Die resultierenden spektralen Veränderungen folgen dabei dem Muster von vorherigen Studien für Polymere (siehe Kapitel 4.1 und 4.2): Die H1-Moleküle liegen zu Beginn des Spincoatings in der Lösung beziehungsweise in dem flüssigen Film als Monomere vor, wodurch sich ein breites und unstrukturiertes Absorptionsspektrum ergibt. Die Aggregation wird durch das verdampfende Lösungsmittel unterhalb einer kritischen Konzentration induziert (siehe Kapitel 2.3). Dabei findet eine Umwandlung von dem flüssigen Film in den festen Film statt und damit verbunden ein Unordnung-Ordnung-Übergang. Während dieses Prozesses nimmt die höherenergetische Absorption der Monomere ab und gleichzeitig wächst eine strukturierte Komponente bei niedrigerer Energie heraus, die den aggregierten Molekülen zugeschrieben wird. Nach dem Phasenübergang liegt ein fester Film vor.

Bei diesem Experiment ist es allerdings nicht eindeutig, ob sich das Absorptionsspektrum nur wegen der Dispersion hin zu niedrigeren Energien verschiebt, weil sich die Umgebung der H1-Moleküle durch die Umwandlung von der Lösung in den Film ändert, oder ob wir eine Überlagerung aus Dispersion und Resonanzwechselwirkung zwischen den H1-Molekülen haben und tatsächlich eine nieder-energetische Aggregatkomponente herauswächst. Daher spincoaten wir eine H1-Lösung mit dem hochsiedenden Lösungsmitteladditiv Diiodoktan (DIO), da das eine Aggregation fördern kann (siehe die Studie in Kapitel 4.1). Ein Vergleich der Absorptionsspektren während des Spincoatings zeigt für die Lösung mit DIO verglichen mit der Lösung ohne DIO einen deutlichen isosbestischen Punkt in dem Unordnung-Ordnung-Übergangsbereich, der auf eine Aggregation hindeutet (siehe Kapitel 4.1 und 4.2). Das bestätigt die Bildung von Aggregaten aus H1-Molekülen. Mithilfe der in der Studie in Kapitel 4.1 demonstrierten Methode identifizieren und trennen

wir zudem den spektralen Beitrag von Aggregaten und Monomeren in einem der gemessenen Absorptionsspektren. Anhand der spektralen Form identifizieren wir einen mehr J-artigen als H-artigen Charakter der Aggregate in dem H1-Film.



**Abbildung 23:** Normierte Darstellung von Photolumineszenz- (rote Linien) und Absorptionsspektren (blaue Linien) von (a,c) T1 und (b,d) H1, (a,b) in MTHF-Lösung und (c,d) in dem Film, bei verschiedenen Temperaturen (jeweils in Kelvin angegeben). In den Teilen a und b gehören die durchgezogenen Linien jeweils zu einer konzentrierteren Lösung ( $c = 1,6 \cdot 10^{-4}$  M für T1 und  $c = 3,5 \cdot 10^{-4}$  M für H1) und die gestrichelten Linien zu einer verdünnteren Lösung ( $c = 4,1 \cdot 10^{-5}$  M für T1 und  $c = 7,0 \cdot 10^{-6}$  M für H1). Die grauen Linien bei 1.9 eV sind eine Hilfestellung für das Auge und die grauen Ovale markieren spektrale Unterschiede. Die roten und blauen Sterne markieren spektrale Merkmale von Aggregaten.

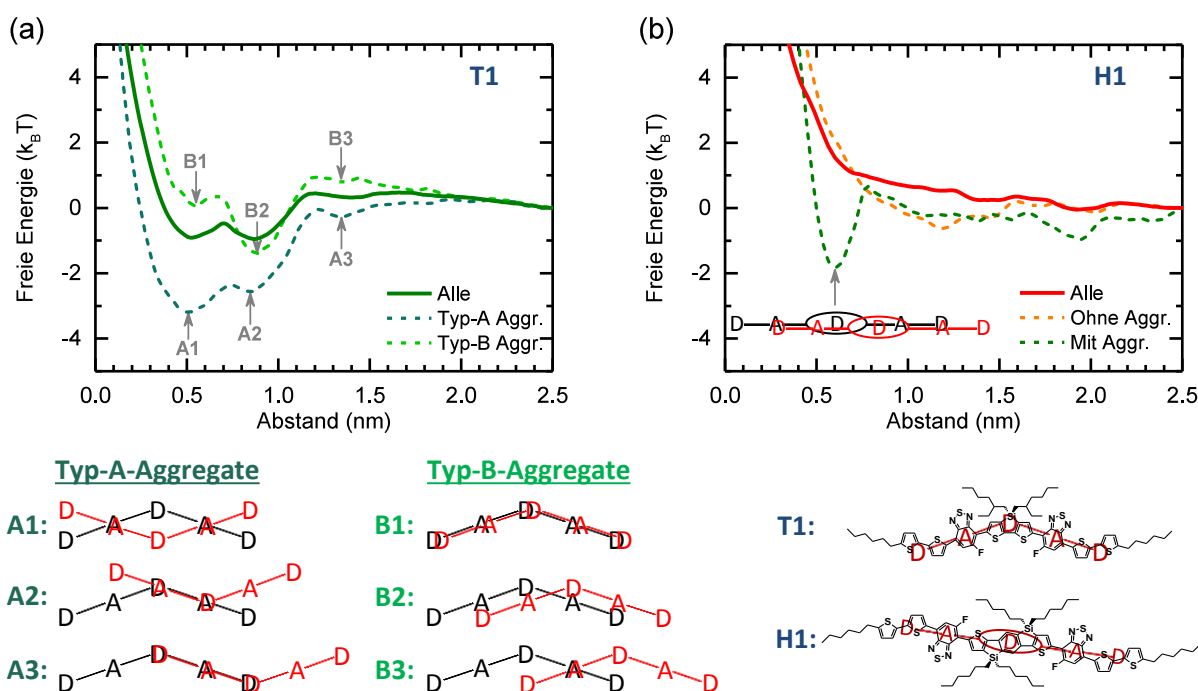
Es stellt sich die Frage, warum H1 nicht in der Lösung aggregiert, obwohl Aggregate von H1-Molekülen in einem Film beobachtet werden können und T1, das eine ähnliche chemische Struktur wie H1 hat, hingegen sowohl in der Lösung als auch in dem Film besonders gut aggregiert. Um die Ursachen für dieses Phänomen zu analysieren, benötigen wir eine theoretische Herangehensweise.

In einem ersten Schritt berechnen und vergleichen wir dazu mithilfe von DFT-Berechnungen die Geometrien des Grund- und ersten angeregten Zustands von T1 und H1. Anhand der



Ergebnisse errichten wir die Kraftfelder, die für MD-Simulationen nötig sind. Mit den MD-Simulationen berechnen wir unter anderem die Freie-Energie-Kurven für T1 und H1 in einer MTHF-Lösung bei Raumtemperatur, die die freie Energie als Funktion des Abstands der Massenzentren zweier Moleküle simuliert (Abbildung 24). Wir zeigen jeweils zwei Beispiele für einzelne Reaktionspfade und berechnen einen „mittleren“ Reaktionspfad, mit dem der gesamte Zustandsraum gut abgedeckt ist. Für letzteren fassen wir die Umbrella-Fenster aller Simulationen zusammen und mitteln sie gewichtet.

Für T1 identifizieren wir zwei unterschiedliche Aggregationspfade mit verschiedenen geometrischen Konformationen: Die energetisch bevorzugte Typ-A-Aggregation, in der die Moleküle gegenläufig angeordnet sind, und die Typ-B-Aggregation, in der die Moleküle in die gleiche Richtung orientiert sind. Je nach Minimum in den Freie-Energie-Kurven sind dabei die T1-Moleküle, die wie H1 aus alternierenden Elektronendonator (D)- und Elektronenakzeptor (A)-Einheiten in einer D-A-D-A-D-Struktur bestehen, entlang der Molekülachse leicht verschoben, sodass sich entweder D und D oder A und A oder D und A überlagern oder anlagern (Abbildung 24).



Bei Raumtemperatur können die gebildeten Aggregate wegen thermischen Fluktuationen auch wieder aufbrechen oder zwischen verschiedenen Konformationen wechseln. Wir berechnen die Reaktionspfade der Typ-A-Aggregation für verschiedene Temperaturen der Lösung zwischen 400 K und 250 K und bemerken, wie die Reichweite der Anziehung und die Stärke der Aggregation der T1-Moleküle mit sinkender Temperatur zunehmen. Die Aggregation von T1 und das Verhalten bei sinkender Temperatur stimmen mit den experimentellen Ergebnissen überein.

Für H1 weist die Freie-Energie-Landschaft in der Lösung keine lokalen Minima auf. Das bestätigt das experimentell gefundene nicht-aggregierende Verhalten der H1-Moleküle. Dennoch gibt es einen seltenen Pfad in der freien Energie mit einem schmalen Minimum, der zeigt, dass die Aggregation von H1 prinzipiell möglich, aber in Lösung kinetisch verhindert ist. Die Aggregatkonformation dieses Minimums zeigt zwei gestapelte H1-Moleküle, die entlang der Molekülachse leicht verschoben sind, sodass sich vor allem D und A überlagern. Allerdings ist die Reichweite der Anziehung in diesem Fall sehr kurz und die Aggregation kann nur bei dieser eher speziellen Anordnung der Moleküle stattfinden. In einem im Vergleich zu der Lösung hochkonzentrierten Film ist diese spezielle Anordnung der H1-Moleküle viel wahrscheinlicher. Das erklärt, warum eine Aggregation von H1 in dem Film induziert werden kann, nicht aber in der Lösung. Auch durch das Absenken der Temperatur der H1-Lösung entstehen in den Freie-Energie-Kurven keine tiefen Minima, die stabile Aggregate als Folge hätten. Auch das stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, die zeigen, dass selbst bei einer hohen Konzentration und tiefen Temperatur keine Aggregation der H1-Moleküle induziert wird.

Eine mögliche Erklärung für die Unterschiede in dem Aggregationsverhalten von T1 und H1 in der Lösung könnten die sperrigen Seitenketten von H1 im Vergleich zu T1 liefern, wie man bei der Betrachtung der Molekülstrukturen (Abbildung 24 und Abbildung 11) intuitiv erwarten würde. Wir simulieren daher die Reaktionspfade für T1 und H1 mit und ohne Seitenketten in der Lösung. Für T1 verstärkt sich die Aggregation durch die fehlenden Seitenketten nur leicht, für H1 gibt es wie bereits bei der sinkenden Temperatur keine Veränderung der Reaktionspfade. Bemerkenswerterweise können wir die Seitenketten als Erklärung für die Unterschiede in dem Aggregationsverhalten von T1 und H1 ausschließen.

Zusammenfassend schafft diese Publikation ein klareres Bild von dem Aggregationsverhalten löslicher kleiner donor-akzeptor-artiger Moleküle. Es zeigt sich, dass trotz struktureller Ähnlichkeiten eine Aggregation nicht in jedem löslichen kleinen Molekül durch das Kühlen einer Lösung möglich ist. Hingegen kann eine Aggregation durch das Spincoating induziert werden, insbesondere durch die Verwendung von Lösungsmitteladditiven. Darüber hinaus ergeben sich wichtige Erkenntnisse über den Einfluss der Aggregation von kleinen Molekülen in der Lösung auf die Ordnung in dem Film. Die erzielten Ergebnisse dieser Publikation tragen – durch den Vergleich mit Studien an  $\pi$ -konjugierten Polymeren – wesentlich dazu bei, das generelle Aggregationsverhalten von  $\pi$ -konjugierten organischen

Halbleitermaterialien aufzuklären. Durch einen Vergleich des Aggregationsverhaltens dieser Materialien mit den Auswirkungen auf die Effizienz von molekularen organischen Solarzellen, könnten Vorhersagen darüber getroffen werden, wie diese Materialien beschaffen sein müssen, um die Effizienz von organischen Bauteilen weiter zu steigern.



## 4. Publikationen

Die folgenden vier Publikationen bilden die Grundlage für die vorliegende Dissertation. In diesem Kapitel wird zuerst mein eigener Beitrag zu den einzelnen Publikationen aufgezeigt. Die Publikationen sind anschließend jeweils abgedruckt.

### **Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)**

*(Abgedruckt in Kapitel 4.1)*

Diese Publikation ist in *Macromolecules* **2016**, 49, 6420-6430 veröffentlicht. Die Autoren sind:

Markus Reichenberger, Sebastian Baderschneider, Daniel Kroh, Steffen Grauf, Jürgen Köhler, Richard Hildner und Anna Köhler

Diese Publikation beruht auf meiner Idee und anfänglichen Konzeptionierung. Von mir stammen alle Probenpräparationen (Lösungen und Filme), die Abbildungen der Filmoberflächen durch das optische Mikroskop, die stationären Emissions- und Absorptionsmessungen an Lösungen und Filmen, die zeitaufgelösten in situ Absorptionsmessungen während des Spincoatings, die Solarzellenherstellung, -messung und -datenauswertung sowie alle Berechnungen und Analysen (insbesondere die Franck-Condon-Analysen). Die neuartige Konzeptionierung der orts aufgelösten Photolumineszenzkarten in der vorliegenden Form stammt von mir zusammen mit Sebastian Baderschneider, Richard Hildner und Anna Köhler. Die orts aufgelösten Photolumineszenzmessungen und die Umwandlung in die orts aufgelösten Photolumineszenzkarten erfolgten durch Sebastian Baderschneider in Zusammenarbeit mit mir. Die Bildsequenzen durch das optische Mikroskop während des Spincoatings hat Daniel Kroh nach meiner Anleitung aufgenommen. Die Rasterkraft- und Transmissionselektronenmikroskopie-Messungen habe ich mit der Unterstützung von Markus Hund und Markus Drechsler durchgeführt. Ich habe den Manuskriptentwurf geschrieben und die Graphen aufbereitet. Anna Köhler und Richard Hildner haben das Projekt betreut. Sie und Sebastian Baderschneider haben zu der Diskussion und Interpretation der Ergebnisse beigetragen und mit mir das Manuskript überarbeitet.

### **Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition**

*(Abgedruckt in Kapitel 4.2)*

Diese Publikation ist in *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* eingereicht. Die Autoren sind:

Markus Reichenberger, Daniel Kroh, Giovanni M. M. Matrone, Konstantin Schötz, Stephan Pröller, Oliver Filonik, Margret E. Thordardottir, Eva M. Herzig, Heinz Bässler, Natalie Stingelin und Anna Köhler

Diese Publikation basiert auf meinen experimentellen Ergebnissen zu den Materialien P3HT, PCE11, PCPDTBT und PFO und auf Daten zu P3HT aus der Bachelorarbeit von Daniel Kroh, die ich experimentell betreut habe. Ich habe die temperaturabhängigen, zeitaufgelösten in situ Absorptionsmessungen während des Spincoatings von PCE11 und PCPDTBT durchgeführt und die stationären Absorptionsspektren von Filmen aus P3HT, PCE11 und PFO gemessen. Die Trennung der Spektren in amorphe und aggregierte Anteile und alle Auswertungen, Berechnungen und Analysen (insbesondere die Franck-Condon-Analysen der Aggregat-Absorptionsspektren) stammen von mir. Daniel Kroh hat nach meiner Anleitung die zeitaufgelösten in situ Absorptionsmessungen während des Spincoatings von P3HT durchgeführt und die normierte Darstellung des transformierten Aggregatanteils erstellt. Die temperaturabhängigen Emissionsmessungen von P3HT habe ich mit der Unterstützung von Konstantin Schötz durchgeführt. Anna Köhler hat das Projekt betreut und mit Natalie Stingelin zu der Diskussion und Interpretation der Daten beigetragen. Ich habe den Manuskriptentwurf geschrieben und die Graphen erstellt. Zusammen mit Anna Köhler habe ich das Manuskript überarbeitet und fertiggestellt.

#### **The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

*(Abgedruckt in Kapitel 4.3)*

Diese Publikation ist in *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074904 veröffentlicht. Die Autoren sind:

Markus Reichenberger, John A. Love, Alexander Rudnick, Sergey Bagnich, Fabian Panzer, Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen und Anna Köhler

Diese Publikation beruht auf temperaturabhängigen Emissions- und Absorptionsmessungen. Ich habe das Projekt initiiert, welches von Anna Köhler betreut wurde. Ich habe das von John Love synthetisierte Material p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> benutzt und alle Proben (Lösungen und Filme) präpariert, gemessen und die Daten ausgewertet. Alle konzentrations- und temperaturabhängigen Emissions- und Absorptionsmessungen an Lösungen und Filmen, die Zerlegung der Spektren in monomere und aggregierte Anteile, die Berechnung des Anteils an Aggregaten und alle Franck-Condon-Analysen stammen von mir. Die stellen-selektiven Emissionsmessungen und die zeitabhängigen Fluoreszenzmessungen habe ich zusammen mit Alexander Rudnick durchgeführt. In Zusammenarbeit mit mir stammen die quantenchemischen Berechnungen von Anna Stradomska und die Raman-Messungen von John Love. Die Ergebnisse habe ich in Zusammenarbeit mit Sergey Bagnich und Anna Köhler interpretiert und mit den Mitautoren diskutiert. Ich habe den Manuskriptentwurf

geschrieben und die Graphen erstellt. Zusammen mit Anna Köhler habe ich das Manuskript überarbeitet und fertiggestellt.

**Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

*(Abgedruckt in Kapitel 4.4)*

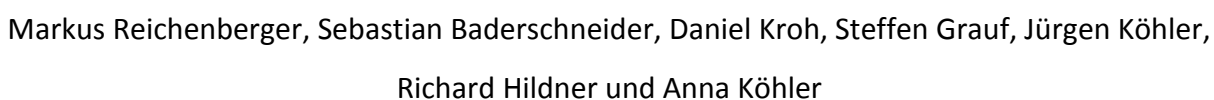
Diese Publikation ist in *Journal of the American Chemical Society* eingereicht. Die Autoren sind:

Axel Bourdick, Markus Reichenberger, Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Anna Köhler und Stephan Gekle

Diese Publikation basiert auf meinen experimentellen Ergebnissen und den Simulationen von Axel Bourdick und Anna Stradomska. Ich habe das Projekt initiiert, welches von Anna Köhler und Stephan Gekle betreut wurde. Ich habe die von John Love synthetisierten Materialien p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> und p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> benutzt und alle Proben (Lösungen und Filme) präpariert, gemessen und die experimentellen Daten ausgewertet. Große Teile des Texts habe ich geschrieben. Die Abbildungen 1, 2 und 3 sowie die TOC-Abbildung und das Solvent-Shell-Schema habe ich erstellt. Gemeinsam mit den Mitautoren habe ich die Daten diskutiert und interpretiert sowie das Manuskript strukturiert. Außerdem habe ich zusammen mit ihnen das ganze Manuskript überarbeitet und fertiggestellt.







## Macromolecules

Nachdruck mit Genehmigung von *Macromolecules* **2016**, *49*, 6420-6430

93



# Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)

Markus Reichenberger,<sup>†</sup> Sebastian Baderschneider,<sup>‡</sup> Daniel Kroh,<sup>†</sup> Steffen Grauf,<sup>†</sup> Jürgen Köhler,<sup>‡,§</sup> Richard Hildner,<sup>‡</sup> and Anna Köhler<sup>\*,†,§</sup>

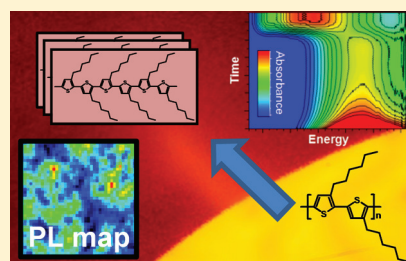
<sup>†</sup>Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>‡</sup>Experimental Physics IV, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>§</sup>Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

## S Supporting Information

**ABSTRACT:** We have investigated how the addition of 1,8-diiodooctane (DIO) alters the formation of disordered and ordered phases in a film of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT). By combining in situ time-resolved absorption spectroscopy with 60 ms time resolution, optical and transmission electron microscopy and spatially resolved photoluminescence spectroscopy, we show that, in addition to the excitonic coupling, the film formation process during spin-coating as well as the subsequent long-time film drying process differ significantly when DIO is added to a solution of P3HT. During spin-coating, the addition of DIO reduces the actual time for transformation from disordered to ordered phase, even though it increases the time until the disorder–order transition sets in. In place of a solidification front, we observe an all-over solidification throughout the entire film. The phase separation between nonaggregated and aggregated phase increases when using DIO, with compositional variation in the content of aggregated phase on a micrometer scale.



## INTRODUCTION

The mesoscopic order and crystallinity in films of semiconducting polymers is well-known to have a strong impact on the resulting electronic structure and thus on the performance of devices such as organic solar cells (OSCs) and of organic field effect transistors (OFETs). In particular, the formation of well-ordered aggregates increases the efficiency of electron–hole dissociation,<sup>1–12</sup> a key process in OSCs, and the mobility of charges, which controls OFET performance.<sup>13–18</sup> Many semiconducting polymers form semicrystalline films that contain domains of ordered, aggregated chains embedded in a matrix of disordered chains.<sup>4,7,19–24</sup> A way to increase the fraction of aggregated chains in a spin-coated film is to add a small amount of higher boiling point solvents such as 1,8-diiodooctane (DIO) to a polymer solution.<sup>25</sup> Peet and co-workers pioneered this approach, for example to increase the amount of  $\beta$ -phase in polyfluorene.<sup>26</sup> Today, solvent additives such as 1,8-diiodooctane (DIO), 1,8-octanedithiol (ODT) and 1,8-dichlorooctane (DCO) are most frequently used for the fabrication of donor–acceptor type blends that are conducive to high solar cell efficiencies,<sup>4,5,25,27–32</sup> and there is a wealth of studies about the impact of a solvent additive on a blend film.<sup>3,5,25,33</sup> For example, it has been shown that films cast from a solution containing a solvent additive possess phases with a higher structural order.<sup>34</sup> The overall film morphology can be highly complex, containing a number of different phases.<sup>25,35</sup> Often, self-assembly leads to optimized charge percolation paths in the active layer of organic solar cells.<sup>36</sup> In

the process of film formation, the crystallization of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) expels PCBM into the nonaggregated regions of the interlayers, whereas the P3HT crystallinity is not strongly affected by the PCBM.<sup>37,38</sup> Even though this crystallization process in P3HT has been identified a key parameter, studies that explicitly focus on the mechanism by which P3HT aggregates form during spin coating and what the role of the high boiling point additives is in these processes have been reported only recently. In general, it is considered that solvent additives, such as 1,8-diiodooctane (DIO), 1,8-octanedithiol (ODT), and 1,8-dichlorooctane (DCO), reduce the drying rate of a polymer solution so that the polymer chains have more time for self-organization.<sup>26,39</sup>

In classical polymer science, it is well-known that aggregate formation in thin films depends not only on the thermodynamic parameters but also on the kinetics of film formation,<sup>40–42</sup> and this also applies to aggregate formation in semiconducting polymers.<sup>7,26,30</sup> For example, for the polyfluorene PFO, solvents with the same solubility parameters, yet a higher boiling point, lead to a higher fraction of  $\beta$ -phase upon spin-coating.<sup>7</sup> This was accounted for by increased time for a nucleation and growth process when the boiling point is higher and is consistent with the suggestion of an increased drying time proposed by Peet et al.<sup>30</sup>

**Received:** June 13, 2016

**Revised:** August 12, 2016

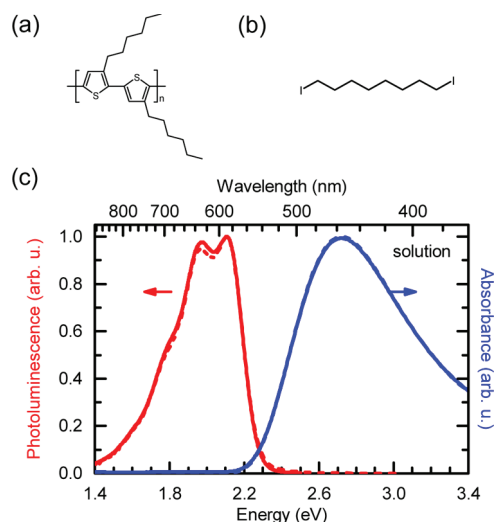
**Published:** August 23, 2016



In contrast to PFO, for P3HT on its own, the use of DIO is considered to have little effect as the resulting fraction of aggregates is similar when DIO is used as when it is omitted.<sup>30</sup> Here, we combine time-resolved *in situ* absorption spectroscopy, spatially resolved photoluminescence spectroscopy, and optical microscopy to elucidate the process of film formation both on a short time scale with 60 ms resolution and on a long time scale up to 48 h. We demonstrate that even though the final amount of aggregates in the P3HT film is about the same with and without DIO, the phase separation between aggregated and nonaggregated chains and the exciton coupling within the crystallites differs significantly due to the difference in the film formation process.

## EXPERIMENTAL METHODS

**Materials.** The solutions and films were made of poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) purchased from Rieke Metals of average molecular weight ( $M_n$ ) of 18 800 g/mol with a polydispersity index (PDI) of 2.04, a 4002-EE grade and a regioregularity of more than 98% in a head-to-tail connection. The solvent is chlorobenzene (CB, boiling point of 132 °C at 1 atm) and the solvent-additive is 1,8-diiodooctane (DIO, boiling point of about 364 °C at 1 atm), both purchased from Sigma-Aldrich. Figure 1 shows the chemical structure



**Figure 1.** Chemical structure of (a) regioregular poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), and (b) 1,8-diiodooctane (DIO). (c) Photoluminescence for excitation at 3.06 eV (red lines) and absorption (blue lines) spectra of P3HT taken in chlorobenzene solution without (dashed lines) and with 3 vol % (solid lines) DIO. The spectra are normalized to unity at their maximum.

of regioregular P3HT and DIO. For the solar cell devices molybdenum(VI) oxide ( $\text{MoO}_3$ ) and bathocuproine (BCP) were bought from Sigma-Aldrich and  $\text{C}_{60}$  from American Dye Source.

**Sample Preparation.** The samples were prepared in a glovebox by first preparing the solutions made of P3HT and chlorobenzene, filtered with a filter of 0.2  $\mu\text{m}$  pore size, with or without three to five percent by volume of 1,8-diiodooctane (DIO) as solvent additive. For the solution measurements a concentration of 0.33 g/L (approximately  $8 \times 10^{-6}$  M) was chosen and 10 g/L (about  $2 \times 10^{-4}$  M) for film measurements. The solutions were stirred at 40 °C and about 400 rpm for several hours and filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  filter afterward. The solutions were filled into a 1 mm quartz cuvette or deposited onto a round quartz substrate, with a diameter of 1.3 cm, by spin-coating to obtain P3HT films with a thickness of about 80 nm. These thin films were resting for 10 min to allow for some rearrangements of the polymer chains and to make sure that the film contains only very little

solvent during measurements as monitored by measuring the signature of DIO absorption near 4 eV.

**Optical Spectroscopy.** Ultraviolet–visible (UV–vis) absorption spectra were acquired using a Cary 5000 UV–vis spectrometer from Varian. Absorption spectra taken during spin-coating in air were obtained using a home-built setup. It consist of a white light LED as light source inside a spin-coater and a detection unit (a fiber-coupled MS125 spectrograph from Oriel Instruments and a charge-coupled device (CCD) camera from Andor-Solis in kinetic mode) that takes one picture every 60 ms. For emission, the samples were excited with a continuous-wave diode laser from Coherent at 405 nm (3.06 eV) and the steady-state photoluminescence spectra were taken by the same spectrograph and CCD camera as for absorption. During the emission measurements, each sample was held under nitrogen.

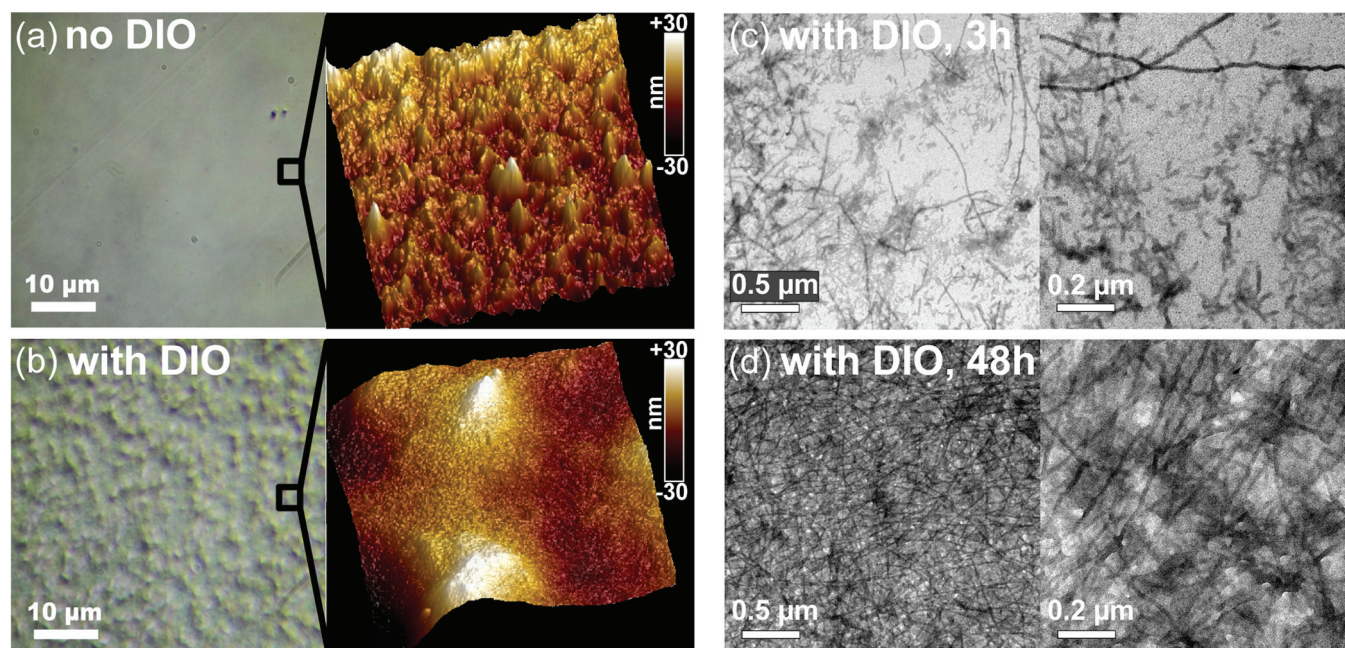
**Morphological Characterization.** Pictures of the polymer film surface were acquired using an optical microscope from ZEISS with an EOS 5D single lens reflex camera from Canon on top. The light source was a 150 W xenon lamp. For the image acquisition we used the incident light technique with an 80x objective and, for better image contrast, with a silicon wafer below the substrate. Layer thicknesses were measured with a Dektak 150 profilometer from Veeco. Atomic force microscopy (AFM) was done with a Dimension Icon AFM and Scan Asyst from Bruker in tapping mode (because of soft polymer films). We used the software NanoScope Analysis from Bruker to flatten the AFM pictures and to determine the surface roughness  $R_a$ , the arithmetic average of the absolute values of the surface height deviations  $Z$ , measured over the average area:  $R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |Z_j|$

Transmission electron microscopy (TEM) imaging was carried out with a LEO Zeiss EM 922 Omega. Films were spun out of a P3HT-CB solution with 5 vol % DIO onto carbon grids, which were lying on a glass substrate. After spin-coating, the sample was dried on a hot plate at 45 °C for 5 min.

**Spatially Resolved Photoluminescence Measurements.** Spatially resolved photoluminescence spectra were taken using a home-built confocal microscope setup<sup>43</sup> with a pulsed laser diode from PicoQuant (450 nm, 2.75 eV), a spectrograph Acton SP2150 from Princeton Instruments, and a CCD camera Sensicam QE of PCO. The spatial resolution is about 600 nm. For the measurements, the samples were held under nitrogen. We measured the spatially resolved photoluminescence maps by scanning the film in the two dimensions parallel to the film surface via deflecting the laser beam with a scan mirror in combination with a pair of telecentric lenses. Neighboring measurement spots had a distance of 1  $\mu\text{m}$  to each other, so that one measurement with a laser spot diameter of 600 nm did not affect another measurement. Each pixel of a spatially resolved photoluminescence map belongs to a specific photoluminescence spectrum. Similar emission spectra are shown in the same color. The emission spectra are distinguished by the integrated intensity of their high-energy peak region at about 2.15 eV. A colored scale bar for this integrated intensity corresponds to the relative intensity of the nonaggregated chains, with minimum and maximum integrated photoluminescence intensity of nonaggregated chains at its ends and continuously varying integrated intensity in between. The 25 spectra that define the scale bar and that are classified by a home-built pattern recognition algorithm are shown in Figure S1 in the [Supporting Information](#). For this experiment we added 5 vol % DIO to the casting solvent since this gives a better contrast in the spatially resolved photoluminescence maps of the spun films without significantly changing the optical and electrical properties of the film.

**Solar Cell Preparation and Measurements.** The solar cells were prepared in a bilayer system as described by Schwarz et al.<sup>44</sup> The base is a glass substrate covered with indium tin oxide (ITO). A 15 nm thick  $\text{MoO}_3$  layer was brought up onto the ITO layer by vacuum evaporation, to lower the dark current and to improve the diode behavior of the solar cell. The P3HT layer was spun from CB solution with or without DIO, as described in the sample preparation. After this step, the devices were resting 30 min, followed by annealing for 5 min at 60 °C. The thickness of this P3HT layer is 46 nm if spun without DIO and 52 nm if spun with DIO. Finally, a 30 nm thick  $\text{C}_{60}$  layer as





**Figure 2.** Optical microscope surface images (see scale bar for size) and atomic force microscope surface height images ( $3\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$  area, indicated by the black square in the optical microscope image) of a P3HT film spin-cast from a chlorobenzene solution (a) without and (b) with 3 vol % DIO. TEM images of a film with 5 vol % DIO (c) taken 3 h after preparation and (d) taken 48 h after preparation.

acceptor, a 5 nm thick BCP layer and a 100 nm thick aluminum cathode were vacuum evaporated. The whole fabrication was carried out in a nitrogen atmosphere using a glovebox with an integrated evaporation chamber. For the measurements the solar cells were placed in an evacuated sample holder. We took the current–voltage characteristics under AM1.5 sunlight conditions in a Newport sun simulator with a Keithley 238 source-measure-unit. Before the second measurement, the solar cells were resting 18 h in the glovebox, on a hot plate at moderate  $60\ ^\circ\text{C}$  to accelerate  $C_{60}$  diffusion into the film.

## RESULTS

To study the influence of DIO on the optical spectra of P3HT in solution and film, we measured UV–vis absorption and photoluminescence in both, solutions and spin-cast films. For this, we used chlorobenzene (CB), in each case once without and with three percent by volume of DIO at room temperature. For reference, Figure 1 shows the absorption and emission spectra obtained in solution. The addition of 3 vol % DIO to the CB does not lead to any changes in the spectra. With and without DIO, we observe the broad unstructured absorption spectrum centered at 2.7 eV (540 nm) and the weakly structured emission spectra with the 0–0 peak at 2.1 eV (590 nm) that are characteristic for disordered, nonaggregated chains of P3HT.<sup>23,45</sup>

In contrast to solution, films spun from CB with or without DIO show marked differences (Figure 2). A P3HT film spun from CB without DIO appears homogeneous when observed through an optical microscope, while structure on a  $1\ \mu\text{m}$  scale is visible when the film is spun from CB with DIO. This is also displayed in a higher resolution by the AFM height images, where the difference between the coarse, large-scale surface topology evident in the film spun with DIO contrasts markedly with the finer structure displayed in the film spun without DIO. The AFM height imaging further yields that the average surface roughness increases from 3.9 nm in a P3HT film spun without DIO to 7.4 nm in a P3HT film spun with DIO. TEM images from P3HT films spun with DIO were taken 3 h after film

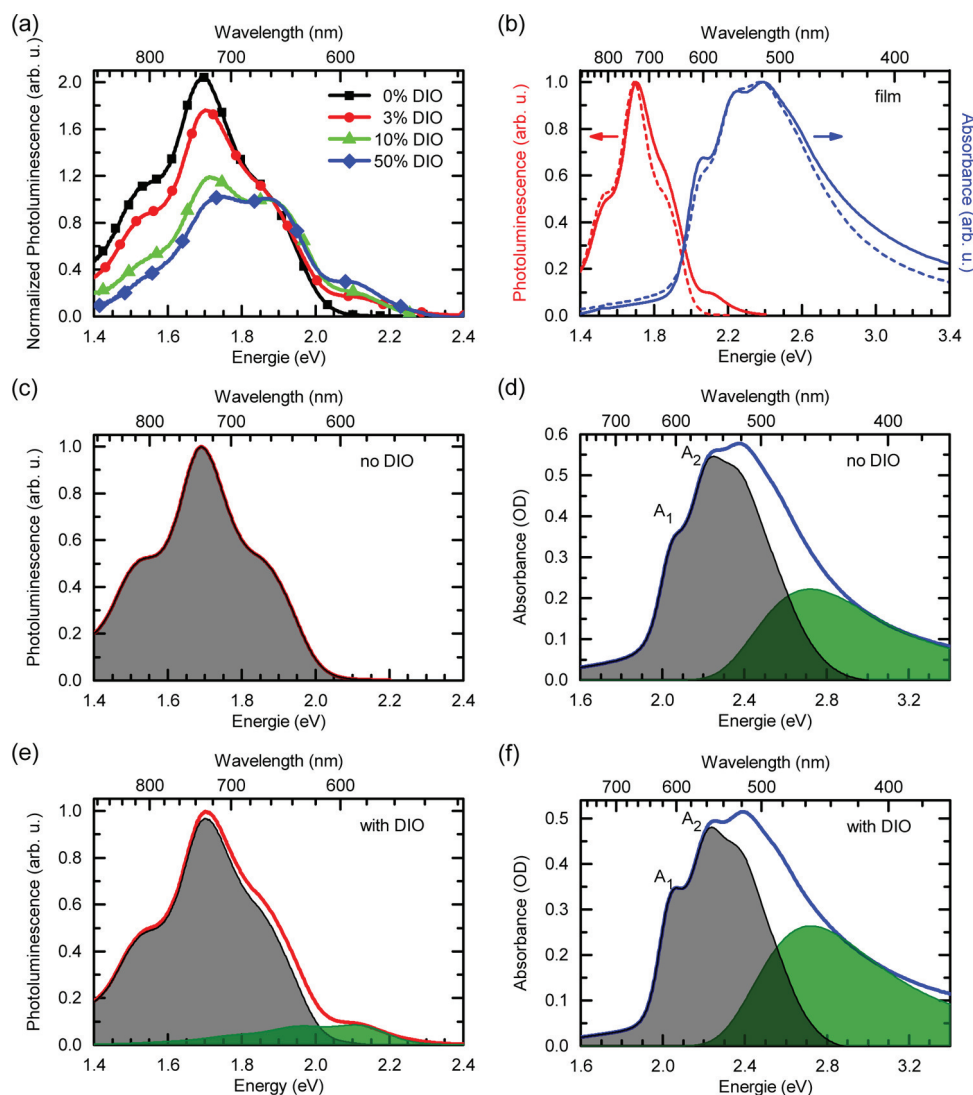
preparation as well as 48 h after film preparation. After 3 h, we observe a low density of fibrillary structures that transforms into a dense network eventually.

The difference between the films spun with and without DIO is also reflected in the electronic structure of the P3HT, as evident from absorption and photoluminescence spectra (Figure 3). Compared to the solutions, films of P3HT spun from CB solution with or without DIO both show red-shifted absorption and photoluminescence spectra (Figure 3a,b), indicating that the film spectra are dominated by aggregated chains. Both film absorption spectra show the well-known vibronic structure of weakly interacting H-type aggregates in P3HT with peaks at 2.06 eV (602 nm), 2.24 eV (554 nm), and 2.40 eV (517 nm).<sup>23,45,46</sup> However, in the film spun from the solution with DIO, the absorption peak at 2.06 eV and the high-energy tail increase in intensity compared to the film spun from solution without DIO (Figure 3d,f).

The absorption spectra can be decomposed into the contributions from aggregated chains and from nonaggregated chains as detailed in refs 23 and 45. For this, we scale the absorption obtained in solution to the high energy tail of the thin film spectrum shown in parts d and f of Figure 3 and subtract it (see Figure S2 in the Supporting Information). The resulting difference spectrum is attributed to absorption from the aggregated chains. Analyzing the aggregate absorption spectrum in terms of a Franck–Condon progression yields the intensities  $A_1$  and  $A_2$  of the two lowest energy peaks in the P3HT absorption band. From this, the exciton bandwidth  $W$  can be derived using

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{n_{0-0}}{n_{0-1}} \frac{\left(1 - \frac{W}{2\omega_0} e^{-S} \sum_{\nu>0} \frac{S^\nu}{\nu!}\right)^2}{S \left(1 - \frac{W}{2\omega_0} e^{-S} \sum_{\nu(\neq 1)} \frac{S^\nu}{\nu!(\nu-1)}\right)^2}$$

as described in refs 23 and 45.



**Figure 3.** (a) Photoluminescence spectra of P3HT films spin-cast out of chlorobenzene solutions with different volume percent of DIO: 0 vol % (black line with squares), 3 vol % (red line with circles), 10 vol % DIO (green line with triangles) and 50 vol % DIO (blue line with diamonds). The spectra are normalized to the shoulder at 1.9 eV. (b) Photoluminescence for excitation at 3.06 eV (red lines) and absorption (blue lines) spectra of P3HT taken from a thin film spun from chlorobenzene solution without (dashed lines) and with 3 vol % (solid lines) DIO. The spectra are normalized to unity at their maximum. (c, e) Photoluminescence (red line) and (d, f) absorption spectra (blue line) of a P3HT film spun from a CB solution (c, d) without and (e, f) with 3 vol % DIO. The spectra are decomposed into contributions attributed to nonaggregated polymer chains (green filled line) and aggregated polymer chains (black filled line). The first two absorption peaks are labeled as A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub>. Note that part c does not show photoluminescence from nonaggregated chains of the P3HT film.

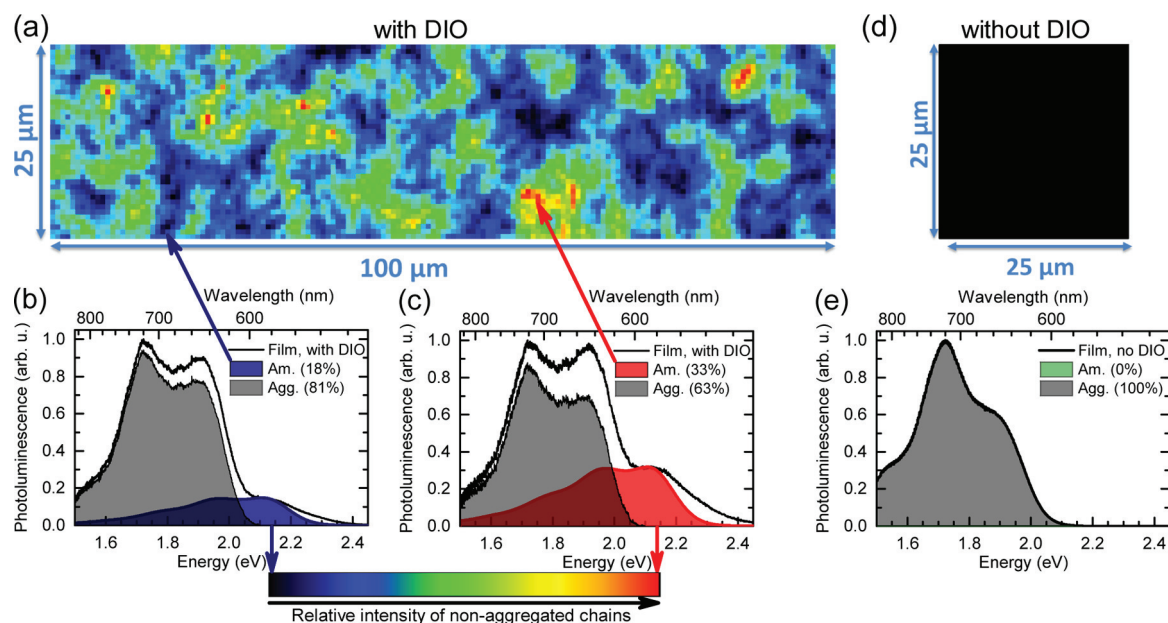
The resulting value for the free exciton bandwidth  $W$  is 124 meV for a P3HT film without DIO and 56 meV for a P3HT film with DIO. This translates into an excitonic coupling strength  $J$ , given by  $W = 4J \cos\left(\frac{\pi}{N+1}\right) \approx 4J$  of 31 meV for the film spun without DIO and 14 meV for the film spun with DIO. According to refs 47 and 48, the decreased exciton bandwidth and coupling strength correspond to an increase in conjugation length from 22 repeat units in the film spun without DIO to 40 repeat units in the film spun with DIO. These values are summarized in Table 1 for ease of reference. The fraction of absorption from the aggregated chains reduces from 65% in the film spun without DIO to 56% in the film spun with DIO and measured immediately after film preparation. If we consider that the oscillator strength of aggregated chains is typically about 1.4 times the oscillator strength of the nonaggregated chains,<sup>23</sup> this implies that the fraction of

**Table 1.** Optical and Electrical Properties of a P3HT Film Spun from a Chlorobenzene Solution without and with 3 vol % DIO

property of a P3HT film	without DIO	with DIO
absorption of aggregated chains	65%	56%
fraction of aggregated chains	46%	40%
ratio of peaks A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	0.65	0.73
gaussian line width	75 meV	75 meV
effective oscillating mode $\hbar\omega_0$	175 meV	175 meV
Huang–Rhys parameter $S$	1.27	1.27
excitonic coupling strength $J$	31 meV	14 meV
conjugation length of aggregated chains	22	40

aggregated chains reduces from 46% to 40%. Thus, when P3HT is spun from CB containing 3 vol % DIO, the resulting films initially contain a lower fraction of aggregated chains that





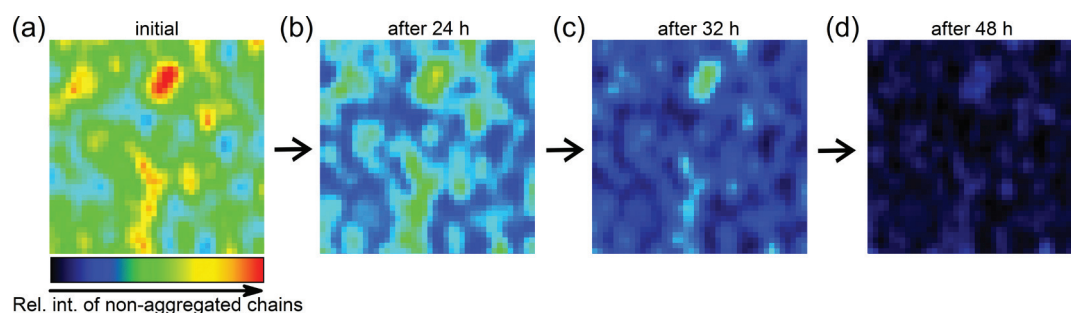
**Figure 4.** Spatially resolved photoluminescence maps of a P3HT film spun from chlorobenzene solution (a) with and (d) without 5 vol % DIO. The dimensions are shown in each picture. The color of the scale bar on the bottom of this picture corresponds to the relative intensity of the nonaggregated chains, whereby red indicates the highest and black the lowest integrated intensity of the nonaggregated chains. Normalized emission spectra with the lowest (b) and highest (c) integrated intensity of the nonaggregated chains obtained for a P3HT film spun from CB solution with DIO. The spectra are decomposed into the contributions by the nonaggregated chains (colored filled line) and the aggregated chains (gray filled line). (e) Emission spectrum of a pixel in part d. All pixels of the spatially resolved photoluminescence map show the same emission spectrum with zero intensity of nonaggregated chains, hence the uniform black appearance. Excitation was at 2.75 eV.

have, however, a longer conjugation length and concomitantly weaker excitonic coupling than the aggregates in a P3HT film spun from CB solution without DIO.

Additional information can be obtained from analyzing the photoluminescence spectra (Figure 3c,e). By comparison with published photoluminescence spectra, the spectrum obtained from the P3HT film spun without DIO can be attributed to emission from solely aggregated chains.<sup>49,50</sup> This implies that energy transfer from the 54% of photoexcited nonaggregated chains to the 46% of aggregated chain dominates over radiative decay on the nonaggregated chains in the film. This is the case when the scale of phase separation between the aggregated and nonaggregated chains is smaller than twice the exciton diffusion length, typically about 20 nm.<sup>19</sup> In contrast, when the films are spun from CB containing DIO, we observe a distinct additional peak in the PL spectrum at 2.1 eV (585 nm) that is a signature of emission from the nonaggregated chains in P3HT.<sup>49</sup> Such an emission can only occur if purely amorphous regions prevail that exceed the length scale for exciton diffusion to regions containing the lower energy aggregated chains. In an analogous way as for the absorption spectra, the contributions of nonaggregated and aggregated chains to the photoluminescence spectra can be separated out as detailed in the [Supporting Information](#). In brief, the emission obtained from non-aggregated chains in solution (Figure 1) was normalized to reproduce the high energy tail of the film PL spectra and subtracted. The resulting difference spectra was associated with the aggregate emission. The correctness of the procedure was confirmed by comparing the resulting aggregate emission with a Franck–Condon analysis, taking into account that the 0–0 peak for H-aggregates is partially suppressed.<sup>46</sup> We note that the slight increase in 0–0 emission intensity of the aggregate emission of the P3HT film with DIO results from the smaller exciton bandwidth for this sample compared to the P3HT film

without DIO. Hence, in the film with DIO, optically allowed states at the top of the exciton band are thermally populated with higher probability. When a higher content of DIO is used, e.g., 10–50 vol % in CB, the fraction of emission from nonaggregated chains increases accordingly, suggesting an even larger phase separation to occur (Figure 3a). Hence, a fine-tuning of the phase separation in a P3HT film is possible by controlling the volume percentage of DIO in the CB.

To obtain more information on the spatial distribution of the aggregated chains we took spatially resolved photoluminescence maps of a P3HT film. For this, a diode laser with 2.75 eV (450 nm) was coupled into a confocal microscope to excite an area of 600 nm diameter on the film. The resulting photoluminescence was collected by the microscope and recorded with a CCD camera. By scanning a certain film area and recording photoluminescence spectra every  $\mu\text{m}$ , a map can be generated. Figure 4a shows a map for a 25  $\mu\text{m}$   $\times$  100  $\mu\text{m}$  section of the film spun from CB with 5 vol % DIO. Across the sample area, the spectra differ mainly regarding the relative intensity of the peak at 2.1 eV (Figure 4b,c), indicative of the emission from nonaggregated chains. Thus, we color-coded the map correspondingly with blue colored areas indicating that the spectra obtained from there contain little emission from the nonaggregated chains and red colored areas highlighting the regions with spectra that contain more intense emission from nonaggregated chains. Across the entire area scanned we did not observe any spot that was entirely without emission from nonaggregated chains, keeping in mind that our spatial resolution is in the range of 500 nm. When we applied the same approach to a 25  $\mu\text{m}$   $\times$  25  $\mu\text{m}$  area of a film spun from CB without DIO, we obtain identical spectra all over that area, without any signature of luminescence from nonaggregated chains (Figure 4d,e), although at 2.75 eV, we excited mainly the amorphous P3HT. From Figure 4, we infer that in P3HT films



**Figure 5.** Spatially resolved photoluminescence map of a ( $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$ ) area of a P3HT film cast from a chlorobenzene solution with 5 vol % 1,8-diiodooctane (DIO), (a) initially, after (b) 24 h, (c) 32 h, and (d) 48 h from spin-coating. The color of the scale bar indicates the relative intensity of the nonaggregated chains. Excitation was at 2.75 eV.

spun from CB with 5 vol % DIO, there is an initial compositional variation in the content of nonaggregated chains in the order of several  $\mu\text{m}$ . This should not be confused with the scale of phase separation between nonaggregated and aggregated chains which is larger than twice the exciton diffusion length, typically 10–20 nm, (since we can observe the higher energy emission from the nonaggregated chains) yet smaller than our spatial resolution of 500 nm (as for each pixel we always observe both, emission from nonaggregated and from aggregated chains). In this way, we gain simultaneously information on the mesoscopic as well as on the nanoscopic length scale, in contrast to mere near-field absorption measurements.<sup>51</sup>

The data presented in Figure 4 were taken from freshly prepared films. To probe whether there is an evolution of the morphology on a longer time scale, a  $25\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  area at different time intervals is displayed in Figure 5. The same absolute color code is used for all parts of Figure 5, and the associated spectra are shown in Figures S1 and S3 of the Supporting Information. It is clearly evident how the sample area “fades” into a blue color; i.e., the relative amount of emission from nonaggregated chains reduces gradually all over the film. It implies a continuous increase of weakly interacting H-aggregates that can be populated by energy transfer from any remaining photoexcited nonaggregated chains. The emission from the nonaggregated chains does not reduce uniformly over the film with time. Rather the emission reduces faster in areas that contain a higher fraction of nonaggregated chains (see Figure S3 in the Supporting Information).

The data shown in Figure 5 were taken in a  $\text{N}_2$ -filled sample chamber to avoid accidental photooxidation, and after 48 h, some small fraction of emission from disordered chains can still be observed (see Figure S3 in the Supporting Information). If the photoluminescence is taken in air, the emission from disordered chains has entirely disappeared after 48 h and the fraction of aggregated chains evident in the absorption spectra increases to 49% (see Figure S4a in the Supporting Information). We attribute this difference to the fact that DIO diffusion out of the film is easy in ambient air, while this is impeded in a closed,  $\text{N}_2$  filled sample chamber.<sup>52</sup> It is important to note that the fraction of aggregated chains in a film spun from CB with DIO increases from initially 40% to 49% after a couple of days, whereas in the film spun from only CB, the fraction of aggregates obtained remains at 46% without change. Moreover, the aggregates thus formed using DIO have a longer conjugation length and lower excitonic coupling as evidenced by the higher ratio between the absorption peaks  $A_1/A_2$  (see Figure S4b in the Supporting Information). These features

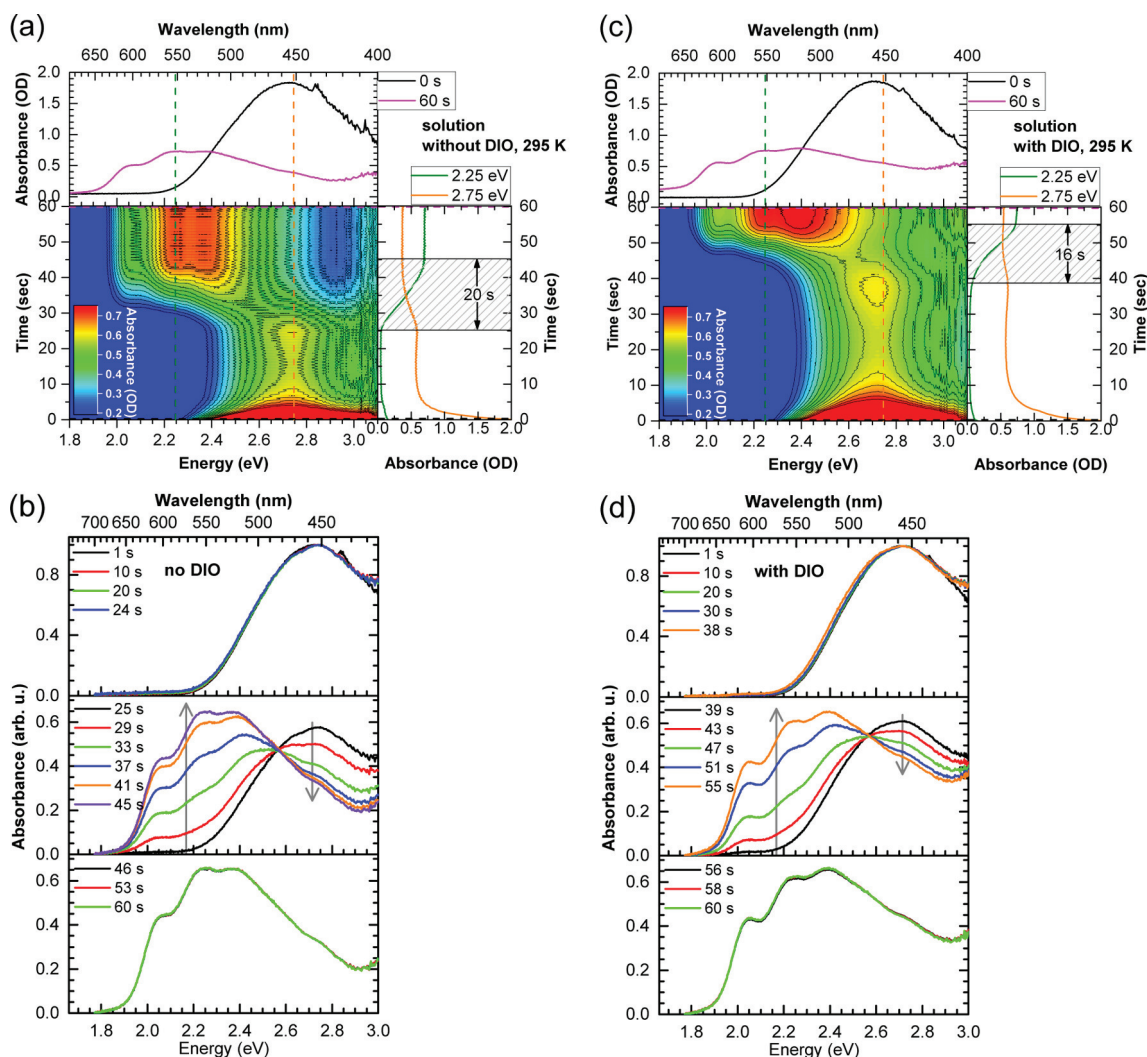
would be consistent with a higher degree of order. The properties of the different films are summarized in Table 2.

**Table 2.** Optical Properties of a P3HT Film Spun from a Chlorobenzene Solution without and with 3 Vol% DIO, Directly after Spin-Coating and after 60 h/48 h in Air

property of a P3HT film	without DIO		with DIO	
	initial	after 60 h	initial	after 48 h
absorption of aggregated chains	65%	65%	56%	69%
fraction of aggregated chains	46%	46%	40%	49%
ratio of peaks $A_1/A_2$	0.65	0.65	0.73	0.77

To elucidate why the addition of DIO as cosolvent induces such a significant compositional variation upon spin-coating, we monitored the spin-coating process using *in situ* time-resolved absorption measurements. Figure 6a shows how the absorption evolves when a P3HT film is spun from CB-solution. We can distinguish three time regimes. For the first 25 s, we only observe the broad unstructured absorption centered at about 2.7 eV (460 nm) that indicates the presence of nonaggregated chains. The spectral shape of this absorption is constant throughout and the intensity is essentially unchanged, except for an initial reduction due to cast-off of excess material and a hardly noticeable increase at 25 s, just before the second time regime starts. In the time range from 25 to 45 s, the intensity of the higher energy absorption band from the nonaggregated chains reduces while the structured lower energy band due to aggregate absorption increases. In this time regime, the spectra form an isosbestic point, indicative of a direct transformation from nonaggregated chains to weakly interacting H-aggregates. In the third time regime from 45 s until 60 s, i.e., the end of our observation time, no further changes occur to the spectra in intensity or shape. The evolution of the spectra in the three regimes is illustrated in Figure 6b. If the P3HT film is spun under the same conditions, yet from a CB solution containing 3 vol % DIO, the absorption evolves in an analogous manner, yet with modified time spans for the three regimes (Figure 6c,d). The initial period, during which merely absorption by nonaggregated chains is observed, extends much longer, up to 39 s. In contrast, the second period, during which the phase transition takes place, appears accelerated and takes only 16 s in total as compared to 20 s when DIO is absent. Again, there is no further noticeable evolution during the third period when the aggregate absorption is fully formed. Qualitatively the same changes, i.e. an increase of the initial period until the phase transition takes place followed by a faster actual transition, occur if the film is spun from a CB solution at lower



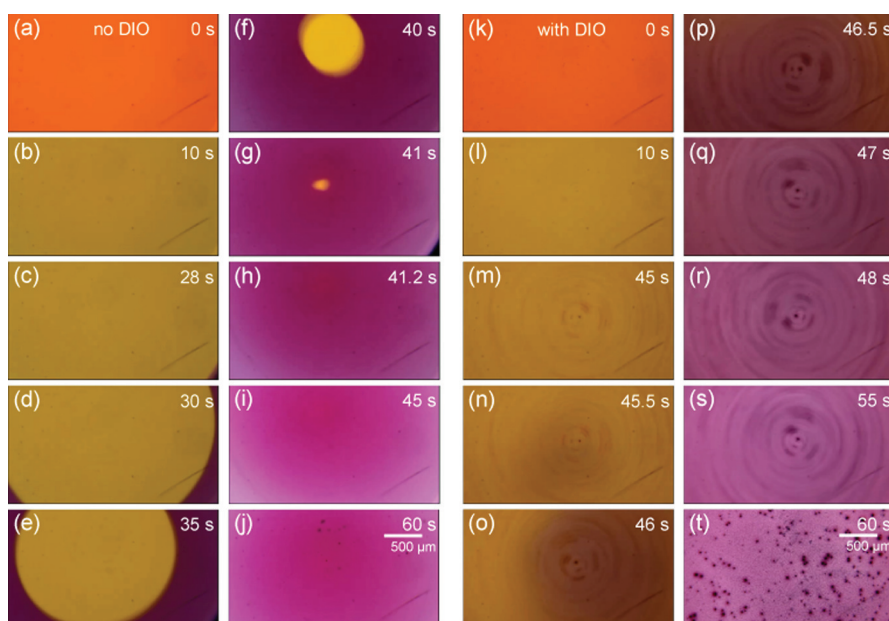


**Figure 6.** Absorption spectra of P3HT taken at different times during spin-coating from chlorobenzene solution (a) without and (c) with 3 vol % DIO at 295 K, displayed with time and energy as abscissae and ordinate, respectively, and with the optical density (OD) color coded from blue ( $OD \leq 0.2$ ) to red ( $OD \geq 0.7$ ). For reference, a wavelength scale is shown at the top. Horizontal and vertical cuts through the 3D-image, giving the spectra at a fixed time or the intensity decay at a fixed photon energy are shown on top and on the right. (b, d) Spectra shown in parts a and c are displayed grouped into three time ranges, as described in the text. The baseline of these spectra is set to zero at 1.8 eV to account for the offset due to scattering, and the spectra in the top panel are normalized to their maximum.

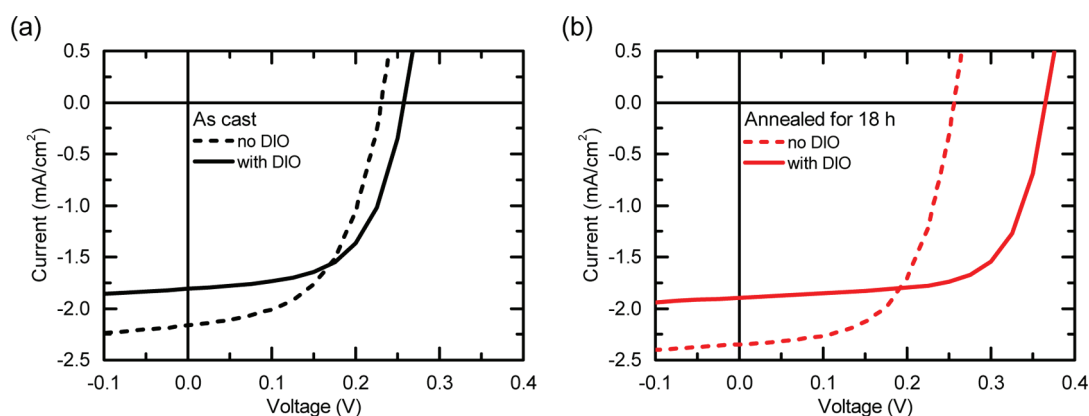
temperature such as 275 K or if the film is spun from a CB solution containing both P3HT and the  $C_{60}$  derivative PCBM in a 1:1 weight ratio (see Figure S5 in the [Supporting Information](#)).

The kinetics of film formation can also be monitored optically. Figure 7 shows a sequence of optical microscope pictures taken from the sample during the spin-coating process, with the quartz substrate being illuminated from below. Initially, the solution appears bright orange, which changes to a paler orange as soon as the excess solvent is thrown off by the rotation of the substrate. When the film solidifies, it changes color to purple due to the formation of aggregates that absorb in the red spectral range. If the film is spun from CB without DIO, a clear solidification front proceeds in a circular manner from the outside of the substrate to the inside until all CB is evaporated, leaving an apparently homogeneous film. In contrast, when the solution contained DIO, such a solidification front does not occur. Rather, the entire surface area darkens and changes continuously into a purple color. The resulting film is inhomogeneous.

To assess how the different film morphologies affect solar cell performance, we studied bilayer devices of P3HT and  $C_{60}$ . We used a bilayer geometry because this allows us to directly compare how  $C_{60}$  interacts with a P3HT films of different morphologies caused by adding DIO. Figure 8 shows the current–voltage characteristics at AM1.5 sunlight condition for P3HT/ $C_{60}$  bilayer solar cells, where the P3HT was spun from solution with and without DIO, prior to the evaporation of the  $C_{60}$ . Immediately after device fabrication, there is little difference in the performance of both solar cells, as detailed in Table 3. This is reasonable since the fraction of aggregated chains in the P3HT films with and without DIO is similar, i.e. at  $45 \pm 5\%$  (see Table 2). We then moderately annealed the solar cell devices for 18 h at 60 °C (Figure 8b), in order to possibly accelerate  $C_{60}$  diffusion into the P3HT layer. After annealing, the performance of the bilayer cell with the P3HT film spun without DIO improved only marginally. In contrast, the cell based on the P3HT film spun with DIO nearly doubled in power conversion efficiency and the fill factor improved from 59% to 67%. Overall, the power conversion efficiencies of these



**Figure 7.** Sequence of optical microscope surface pictures taken in the course of a spin-coating process from a chlorobenzene solution of P3HT (a–j) with and (k–t) without 3 vol % DIO. The quartz substrate is illuminated from below. The spinning times, at which the pictures were taken, are inserted in each picture. The substrate was still at 0 s and at 60 s, and it was rotating in all other picture frames. Orange and yellow areas are liquid and violet areas are solid.



**Figure 8.** Current–voltage characteristics, at AM1.5 sunlight condition, of organic bilayer solar cells made of  $C_{60}$  and P3HT without (dotted lines) and with DIO (solid lines), measured (a) as cast and (b) annealed (60 °C) for 18 h after device fabrication.

**Table 3.** Fill-Factors (FF) and Power Conversion Efficiencies (PCE) of Organic Bilayer Solar Cells Made of  $C_{60}$  and a P3HT Film Spun from a Chlorobenzene Solution without and with 3 vol % DIO, Measured As Cast, after 18 h at 60 °C and after Overall 170 h under AM1.5 Sunlight Condition

P3HT: $C_{60}$ bilayer solar cell	without DIO		with DIO	
	% FF	% PCE	% FF	% PCE
as cast	53	0.26	59	0.27
annealed for 18 h	58	0.35	67	0.46

bilayer structures are, of course, insufficient, and these devices merely serve as a means to study the influence of the P3HT morphology on the  $C_{60}$  diffusion.

We cannot fully exclude that the annealing at 60 °C enhanced the formation of ordered structures in the film spun with DIO, though we note that annealing-driven crystallization usually sets in at temperatures exceeding 100 °C and the similar

performance of the cells with films spun without DIO before and after annealing at 60 °C suggests that such an effect seems to be small. We thus consider that the main effect of the moderate annealing is indeed to increase the diffusion coefficient of  $C_{60}$ .<sup>53</sup> The enhanced performance of the cell made with the DIO-spun film should thus be attributed to an enhanced amount  $C_{60}$  in the P3HT layer. This would not only increase the contact area between P3HT and  $C_{60}$ , thus increasing exciton dissociation, but it can also be expected to enhance charge transport to the electrode in a percolative manner.<sup>54</sup> It appears that there is not sufficient free volume (nonaggregated regions) to allow for considerable  $C_{60}$ -diffusion, whereas  $C_{60}$ -diffusion into a P3HT film prepared with DIO is enabled since the fullerene can diffuse into the larger phases of nonaggregated chains that prevail in the film prepared from a solution with DIO. These observations made on bilayer structures are consistent with the insight gained in blends of P3HT and PCBM that the soluble  $C_{60}$  derivative

PCBM diffuses into the nonaggregated areas of P3HT, without affecting the crystal size, structure, or orientation of P3HT.<sup>55–60</sup>

## DISCUSSION

The experimental data may be summarized as follows. The kinetics of film formation, shown in Figure 5 and Figure 6, occurs on two distinct time scales, that is (a) the initial formation of a solid film upon spin-coating that occurs within 1 min and (b) the subsequent morphological changes that take place on a time scale of several hours and days, when the film was spun from a solution containing some amount of DIO.

Films spun from CB solution without any DIO in it contain 54% of P3HT in a nonaggregated phase as is evidenced from the absorption spectra, yet the nonaggregated chains are not observed in emission (Figure 3). As already mentioned, this suggests that the phase separation between nonaggregated and aggregated chains is smaller than twice the exciton diffusion length (about 20 nm<sup>19</sup>). In contrast, films spun from CB with DIO in it contain a *larger* amount of nonaggregated phase (60%) after spin-coating than the films spun from only CB. Moreover, the compositional variation between areas richer and poorer in nonaggregated chains is large, with a typical length scale of several  $\mu\text{m}$  (Figure 4). The aggregates formed in the film spun from CB with DIO are characterized by a longer conjugation length and concomitantly lower excitonic coupling. When considering the kinetics of film formation, we find that the addition of DIO increases the time  $t_0$  until the aggregate formation sets in from 25 to 39 s, yet it reduces the actual time  $\Delta t$  until the transformation is completed from 20 to 16 s. The process of solidification occurs differently with and without DIO, with a clear advancing solidification front when using only CB, yet an all-over transformation when DIO was added.

It is worth bearing in mind that the surface interactions with the quartz/solvent interface and the solvent/air interface are likely to be dominant driving forces in the solidification process due to the large surface area. This is evidenced, e.g., by the advancing solidification front in the sample without DIO (Figure 7a–j). The addition of DIO does not only alter this surface interaction (Figure 7k–t). It seems that as the CB evaporates (with a boiling point of 132 °C), still dissolved, and thus nonaggregated P3HT chains accumulate in the DIO-richer phase. This is also supported by the in situ absorption measurements. The addition of DIO keeps the P3HT chains in a liquid phase for much longer (about another 15 s, see Figures 6 and 7) even though the CB evaporates, so that eventually a heterogeneous nucleation process seems to occur in place of the surface-induced crystallization.

The boiling point of DIO is 364 °C, and evidently traces of DIO initially remain in the film after spin-coating. We consider that the crystallization in the solid state proceeds as these traces diffuse out of the film on a time scale of hours and days. The process of adding DIO before spin-coating leads to a reduced fraction of aggregates immediately after spin-coating as compared to the films spun without DIO. However, after the crystallization in the solid state finally an equal or even slightly higher fraction of aggregates is obtained with a longer conjugation length.

## CONCLUSION

While it is well-known that adding a small amount of the high boiling point solvent DIO to a polymer solution is a means to obtain aggregated chains,<sup>26</sup> the mechanism by which the DIO

alters the film formation during spin-coating is not well understood. Our investigations have shown that while the addition of DIO ultimately leads to a similar, only slightly higher amount of aggregated chains in the film, it impacts strongly on the formation mechanism of the film morphology. As a result, the crystalline areas differ in the exciton coupling within the crystallites and morphological distribution between films spun with and without DIO. Our results may point the way to the systematic optimization of films for solar cell or for OFET purposes, even for other semicrystalline polymers.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01257.

Photoluminescence (PL) spectra pertaining to the scale bar of the PL mapping, PL spectra indicating the spectral changes over 48 h, graphics illustrating the spectral deconvolution of the absorption spectra, and time-resolved absorption spectra of P3HT without DIO at 275 K and of P3HT without DIO yet with PCBM at 295 K (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*(A.K.) E-mail: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de).

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from the Hanns-Seidel-Stiftung through a stipend to MR by funds from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), support from the German Science Foundation (DFG) through the Research Training Group GRK 1640 “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems” and from the State of Bavaria through the Research Network “Solar Technologies go Hybrid”. SB and RH acknowledge additional funding from DFG (HI1508/2). RH is also supported by Elite Network Bavaria within the program Macromolecular Sciences. We also thank Tobias Hahn for the help with the solar cell measurements and Markus Hund and Markus Drechsler for the help with the AFM setup and the TEM measurements.

## REFERENCES

- (1) Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 1617–1622.
- (2) Liu, Y. H.; Zhao, J. B.; Li, Z. K.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H. W.; Jiang, K.; Lin, H. R.; Ade, H.; Yan, H. Aggregation and morphology control enables multiple cases of high-efficiency polymer solar cells. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5293.
- (3) Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 153–161.
- (4) Liu, X. L.; Hüttner, S.; Rong, Z. X.; Sommer, M.; Friend, R. H. Solvent Additive Control of Morphology and Crystallization in Semiconducting Polymer Blends. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 669–674.
- (5) Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-



Phenyl-C-61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3734–3765.

(6) Hayer, A.; Khan, A. L. T.; Friend, R. H.; Köhler, A. Morphology dependence of the triplet excited state formation and absorption in polyfluorene. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 241302.

(7) Khan, A. L. T.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Banach, M. J.; Köhler, A. Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 085201.

(8) Dou, F.; Buchaca-Domingo, E.; Sakowicz, M.; Rezasoltani, E.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; Zhang, X. P.; Stingelin, N.; Silva, C. The effect of phase morphology on the nature of long-lived charges in semiconductor polymer:fullerene systems. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3722–3729.

(9) Silva, C.; Russell, D. M.; Dhoot, A. S.; Herz, L. M.; Daniel, C.; Greenham, N. C.; Arias, A. C.; Setayesh, S.; Mullen, K.; Friend, R. H. Exciton and polaron dynamics in a step-ladder polymeric semiconductor: the influence of interchain order. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 9803–9824.

(10) Gruber, M.; Wagner, J.; Klein, K.; Hormann, U.; Opitz, A.; Stutzmann, M.; Brütting, W. Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-Acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C60-Based Planar Heterojunction Devices. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 1100–1108.

(11) Scarongella, M.; De Jonghe-Risse, J.; Buchaca-Domingo, E.; Causa, M.; Fei, Z. P.; Heeney, M.; Moser, J. E.; Stingelin, N.; Banerji, N. A Close Look at Charge Generation in Polymer:Fullerene Blends with Microstructure Control. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 2908–2918.

(12) Scarongella, M.; Paraecattil, A. A.; Buchaca-Domingo, E.; Douglas, J. D.; Beaupre, S.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; Moser, J. E.; Leclerc, M.; Frechet, J. M. J.; et al. The influence of microstructure on charge separation dynamics in organic bulk heterojunction materials for solar cell applications. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 6218–6230.

(13) Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685–688.

(14) Chang, J. F.; Sun, B. Q.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Solling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4772–4776.

(15) Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1519–1522.

(16) Pingel, P.; Zen, A.; Abellon, R. D.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Neher, D. Temperature-Resolved Local and Macroscopic Charge Carrier Transport in Thin P3HT Layers. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 2286–2295.

(17) Kim, N.-K.; Jang, S.-Y.; Pace, G.; Caironi, M.; Park, W.-T.; Khim, D.; Kim, J.; Kim, D.-Y.; Noh, Y.-Y. High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Directionally Aligned Conjugated Polymer Film Deposited from Pre-Aggregated Solution. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8345–8353.

(18) An, T. K.; Kang, I.; Yun, H. J.; Cha, H.; Hwang, J.; Park, S.; Kim, J.; Kim, Y. J.; Chung, D. S.; Kwon, S. K.; et al. Solvent additive to achieve highly ordered nanostructural semicrystalline DPP copolymers: toward a high charge carrier mobility. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 7003–7009.

(19) Köhler, A.; Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2015.

(20) Despotopoulou, M. M.; Frank, C. W.; Miller, R. D.; Rabolt, J. F. Kinetics of chain organization in ultrathin poly(di-n-hexylsilane) films. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5797–5804.

(21) Chen, S. H.; Su, A. C.; Han, S. R.; Chen, S. A.; Lee, Y. Z. Molecular aggregation and luminescence properties of bulk poly(2,5-

di-n-octyloxy-1,4-phenylenevinylene). *Macromolecules* **2004**, *37*, 181–186.

(22) Collison, C. J.; Rothberg, L. J.; Treemanekarn, V.; Li, Y. Conformational effects on the photophysics of conjugated polymers: A two species model for MEH-PPV spectroscopy and dynamics. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2346–2352.

(23) Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2012**, *50*, 442–453.

(24) Scharsich, C.; Fischer, F. S. U.; Wilma, K.; Hildner, R.; Ludwigs, S.; Köhler, A. Revealing Structure Formation in PCPDTBT by Optical Spectroscopy. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2015**, *53*, 1416–1430.

(25) Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 3619–3623.

(26) Peet, J.; Brouker, E.; Xu, Y.; Bazan, G. C. Controlled  $\beta$ -Phase Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 1882–1885.

(27) Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 497–500.

(28) Clarke, T. M.; Peet, J.; Lungenschmied, C.; Drolet, N.; Lu, X. H.; Ocko, B. M.; Mozer, A. J.; Loi, M. A. The role of emissive charge transfer states in two polymer-fullerene organic photovoltaic blends: tuning charge photogeneration through the use of processing additives. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 12583–12593.

(29) Zhang, F. L.; Jespersen, K. G.; Björström, C.; Svensson, M.; Andersson, M. R.; Sundström, V.; Magnusson, K.; Moons, E.; Yartsev, A.; Inganäs, O. Influence of solvent mixing on the morphology and performance of solar cells based on polyfluorene copolymer/fullerene blends. *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 667–674.

(30) Peet, J.; Cho, N. S.; Lee, S. K.; Bazan, G. C. Transition from Solution to the Solid State in Polymer Solar Cells Cast from Mixed Solvents. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8655–8659.

(31) Arca, F.; Loch, M.; Lugli, P. Enhancing Efficiency of Organic Bulk heterojunction Solar Cells by Using 1,8-Diiodooctane as Processing Additive. *IEEE J. Photovolt.* **2014**, *4*, 1560–1565.

(32) Yao, Y.; Hou, J. H.; Xu, Z.; Li, G.; Yang, Y. Effect of solvent mixture on the nanoscale phase separation in polymer solar cells. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1783–1789.

(33) Buchaca-Domingo, E.; Ferguson, A. J.; Jamieson, F. C.; McCarthy-Ward, T.; Shoaee, S.; Tumbleston, J. R.; Reid, O. G.; Yu, L.; Madec, M. B.; Pfannmüller, M.; et al. Additive-assisted supramolecular manipulation of polymer:fullerene blend phase morphologies and its influence on photophysical processes. *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 270–279.

(34) Venkatesan, S.; Ngo, E. C.; Chen, Q. L.; Dubey, A.; Mohammad, L.; Adhikari, N.; Mitul, A.; Qiao, Q. Q. Benzothiadiazole-based polymer for single and double junction solar cells with high open circuit voltage. *Nanoscale* **2014**, *6*, 7093–7100.

(35) Rogers, J. T.; Schmidt, K.; Toney, M. F.; Bazan, G. C.; Kramer, E. J. Time-Resolved Structural Evolution of Additive-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2884–2887.

(36) Park, S.; Nam, S.; Seo, J.; Jeong, J.; Lee, S.; Kim, H.; Kim, Y. Effect of halogen-terminated additives on the performance and the nanostructure of all-polymer solar cells. *J. Korean Phys. Soc.* **2015**, *66*, 521–525.

(37) Kohn, P.; Rong, Z. X.; Scherer, K. H.; Sepe, A.; Sommer, M.; Müller-Buschbaum, P.; Friend, R. H.; Steiner, U.; Hüttner, S. Crystallization-Induced 10-nm Structure Formation in P3HT/PCBM Blends. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4002–4013.

(38) Schmidt-Hansberg, B.; Sanyal, M.; Klein, M. F. G.; Pfaff, M.; Schnabel, N.; Jaiser, S.; Vorobiev, A.; Müller, E.; Colmann, A.; Scharfer, P.; et al. Moving through the Phase Diagram: Morphology

Formation in Solution Cast Polymer-Fullerene Blend Films for Organic Solar Cells. *ACS Nano* **2011**, *5*, 8579–8590.

(39) Kim, Y.; Kim, G.; Lee, J.; Lee, K. Morphology controlled bulk-heterojunction layers of fully electro-spray coated organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *105*, 272–279.

(40) Strobl, G. *The Physics of Polymers*. Springer: Berlin, 1997.

(41) Keller, A.; Cheng, S. Z. D. The role of metastability in polymer phase transitions. *Polymer* **1998**, *39*, 4461–4487.

(42) Reiter, G. Model experiments for a molecular understanding of polymer crystallization. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2003**, *41*, 1869–1877.

(43) Baderschneider, S.; Scherf, U.; Köhler, J.; Hildner, R. Influence of the Conjugation Length on the Optical Spectra of Single Ladder-Type (p-Phenylene) Dimers and Polymers. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 233–240.

(44) Schwarz, C.; Bäessler, H.; Bauer, I.; Koenen, J. M.; Preis, E.; Scherf, U.; Köhler, A. Does conjugation help exciton dissociation? A study on poly(p-phenylene)s in planar heterojunctions with C60 or TNF. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 922–925.

(45) Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 163306.

(46) Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 477–500.

(47) Spano, F. C. Modeling disorder in polymer aggregates: the optical spectroscopy of regioregular poly(3-hexylthiophene) thin films. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234701.

(48) Gierschner, J.; Huang, Y. S.; Van Aeverbeke, B.; Cornil, J.; Friend, R. H.; Beljonne, D. Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: the importance of non-nearest neighbor interactions. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 044105.

(49) Panzer, F.; Sommer, M.; Bäessler, H.; Thelakkat, M.; Köhler, A. Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1543–1553.

(50) Clark, J.; Silva, C.; Friend, R. H.; Spano, F. C. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 206406.

(51) Kuehn, S.; Pingel, P.; Breusing, M.; Fischer, T.; Stumpe, J.; Neher, D.; Elsaesser, T. High-Resolution Near-Field Optical Investigation of Crystalline Domains in Oligomeric PQT-12 Thin Films. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 860–868.

(52) Chang, L. L.; Lademann, H. W. A.; Bonekamp, J. B.; Meerholz, K.; Moule, A. J. Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1779–1787.

(53) Fischer, F.; Hahn, T.; Bäessler, H.; Bauer, I.; Strohmriegel, P.; Köhler, A. Measuring Reduced C-60 Diffusion in Crosslinked Polymer Films by Optical Spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6172–6177.

(54) Yin, W.; Dadmun, M. A New Model for the Morphology of P3HT/PCBM Organic Photovoltaics from Small-Angle Neutron Scattering: Rivers and Streams. *ACS Nano* **2011**, *5*, 4756–4768.

(55) Treat, N. D.; Brady, M. A.; Smith, G.; Toney, M. F.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Chabinyc, M. L. Interdiffusion of PCBM and P3HT Reveals Miscibility in a Photovoltaically Active Blend. *Adv. Energy Mater.* **2011**, *1*, 82–89.

(56) Chen, D.; Liu, F.; Wang, C.; Nakahara, A.; Russell, T. P. Bulk heterojunction photovoltaic active layers via bilayer interdiffusion. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2071–2078.

(57) Kiel, J. W.; Eberle, A. P.; Mackay, M. E. Nanoparticle agglomeration in polymer-based solar cells. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 168701.

(58) Campoy-Quiles, M.; Ferenczi, T.; Agostinelli, T.; Etchegoin, P. G.; Kim, Y.; Anthopoulos, T. D.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D.; Nelson, J. Morphology evolution via self-organization and lateral and vertical diffusion in polymer:fullerene solar cell blends. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 158–164.

(59) Pfannmöller, M.; Flügge, H.; Benner, G.; Wacker, I.; Sommer, C.; Hanselmann, M.; Schmale, S.; Schmidt, H.; Hamprecht, F. A.; Rabe, T.; et al. Visualizing a homogeneous blend in bulk heterojunction polymer solar cells by analytical electron microscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 3099–3107.

(60) Kozub, D. R.; Vakhshouri, K.; Orme, L. M.; Wang, C.; Hexemer, A.; Gomez, E. D. Polymer Crystallization of Partially Miscible Polythiophene/Fullerene Mixtures Controls Morphology. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5722–5726.

## Supporting Information

to

### Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)

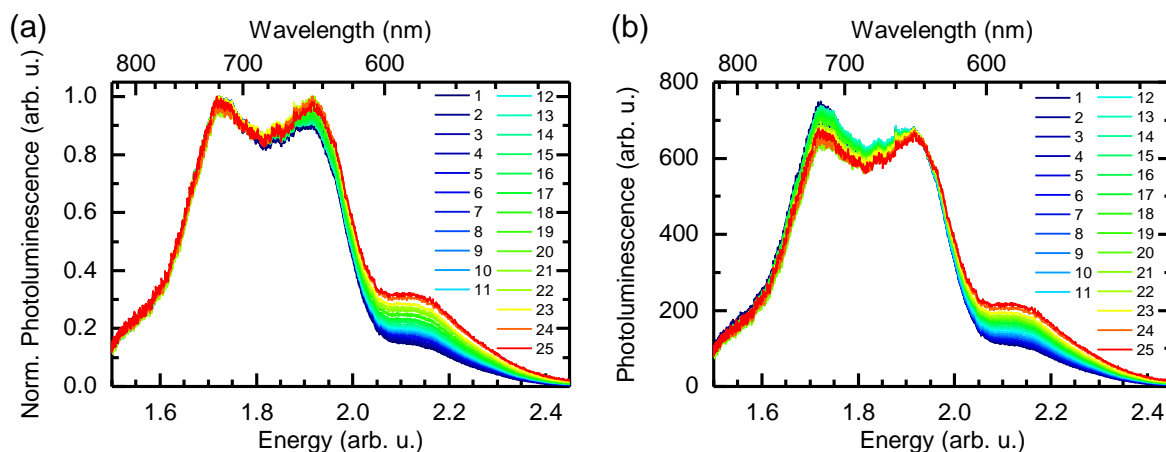
Markus Reichenberger<sup>1</sup>, Sebastian Baderschneider<sup>2</sup>, Daniel Kroh<sup>1</sup>, Steffen Grauf<sup>1</sup>, Jürgen Köhler<sup>2,3</sup>, Richard Hildner<sup>2</sup> and Anna Köhler<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup> *Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

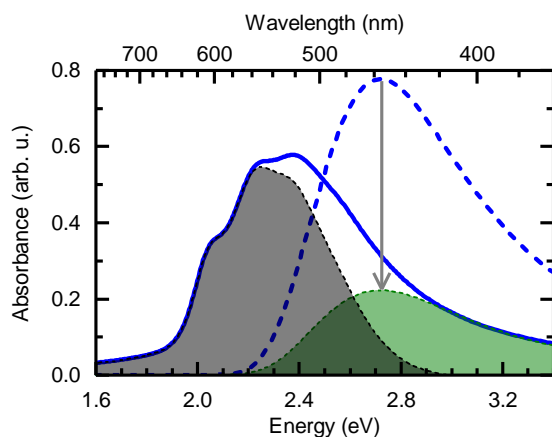
<sup>2</sup> *Experimental Physics IV, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>3</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

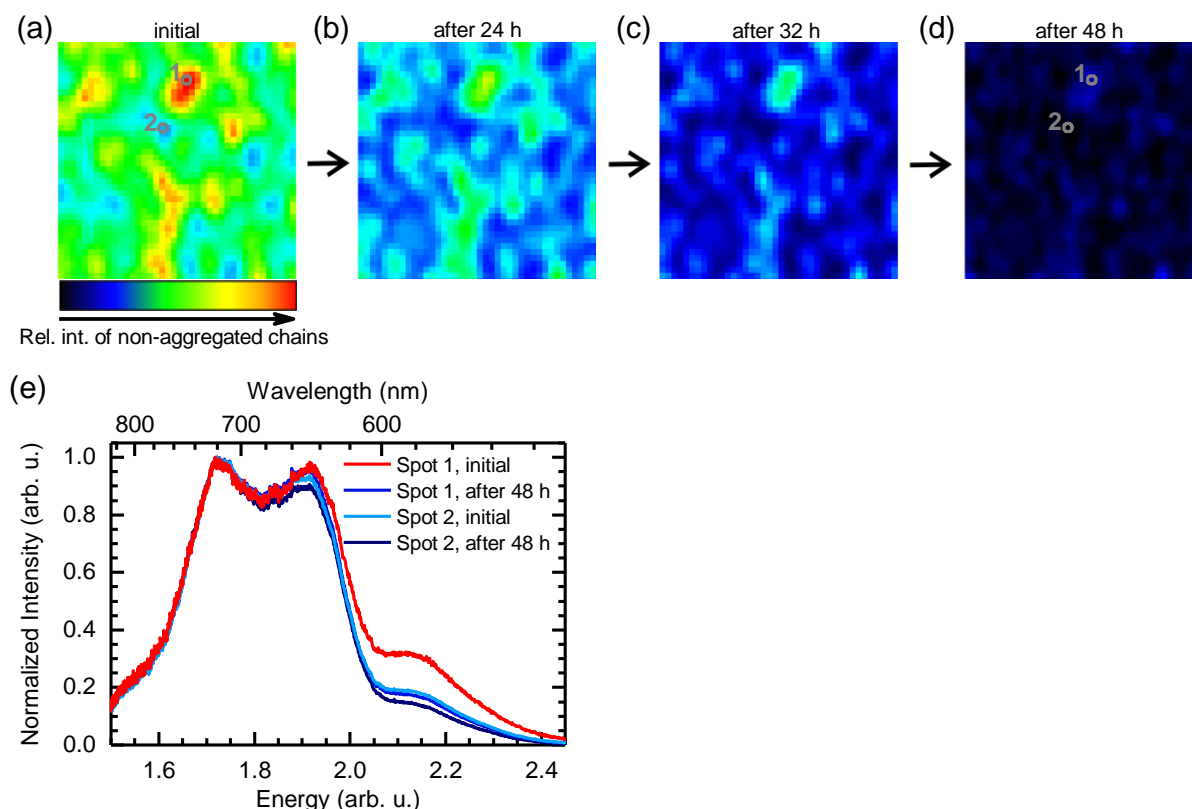
*\*Corresponding Author: (A.K.) E-mail: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de)*



**Figure S1:** Photoluminescence spectra with numbers belonging to the scale bar of the spectroscopic area mapping of a P3HT film cast from a chlorobenzene solution with 5 vol% 1,8-diiodooctane (DIO), (a) normalized to unity at their maximum and (b) in absolute values.

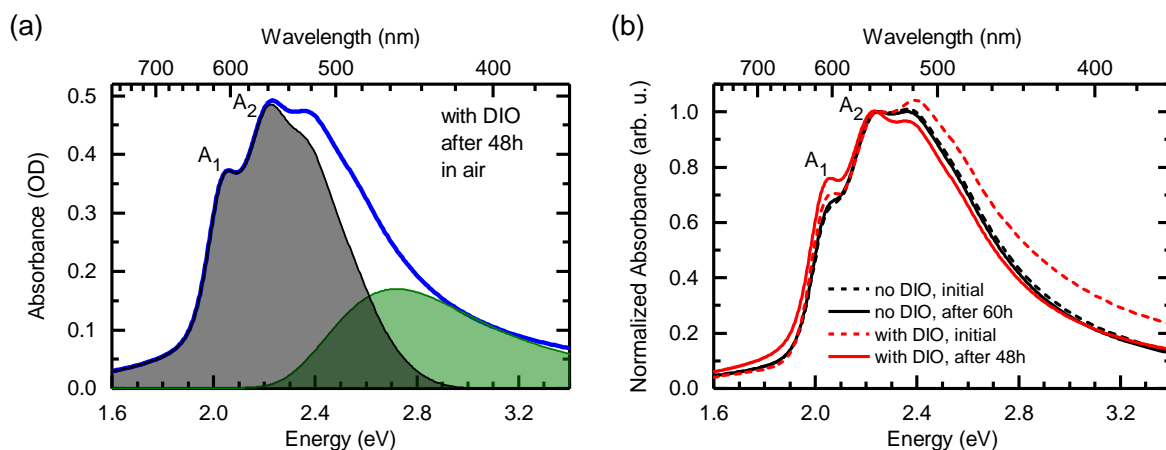


**Figure S2:** Spectral decomposition of the poly(3-hexylthiophene) (P3HT) film absorption (blue solid line) into absorption contributions attributed to nonaggregated polymer chains (green filled dashed line) and aggregated polymer chains (black filled dashed line). This was done by first normalizing the spectrum of a dilute chlorobenzene solution of P3HT (blue dashed line), that is due to nonaggregated polymer chains, to the high-energy tail of the spectrum obtained from a solution-spun film (blue solid line), which is indicated by the gray arrow. This normalized spectrum (green filled dashed line) is assumed as the spectrum of nonaggregated chains in the film. By subtracting the absorption from these chains from the film spectrum, the spectrum of the aggregated P3HT chains (black filled dashed line) is resulting. With emission this approach is analogous.



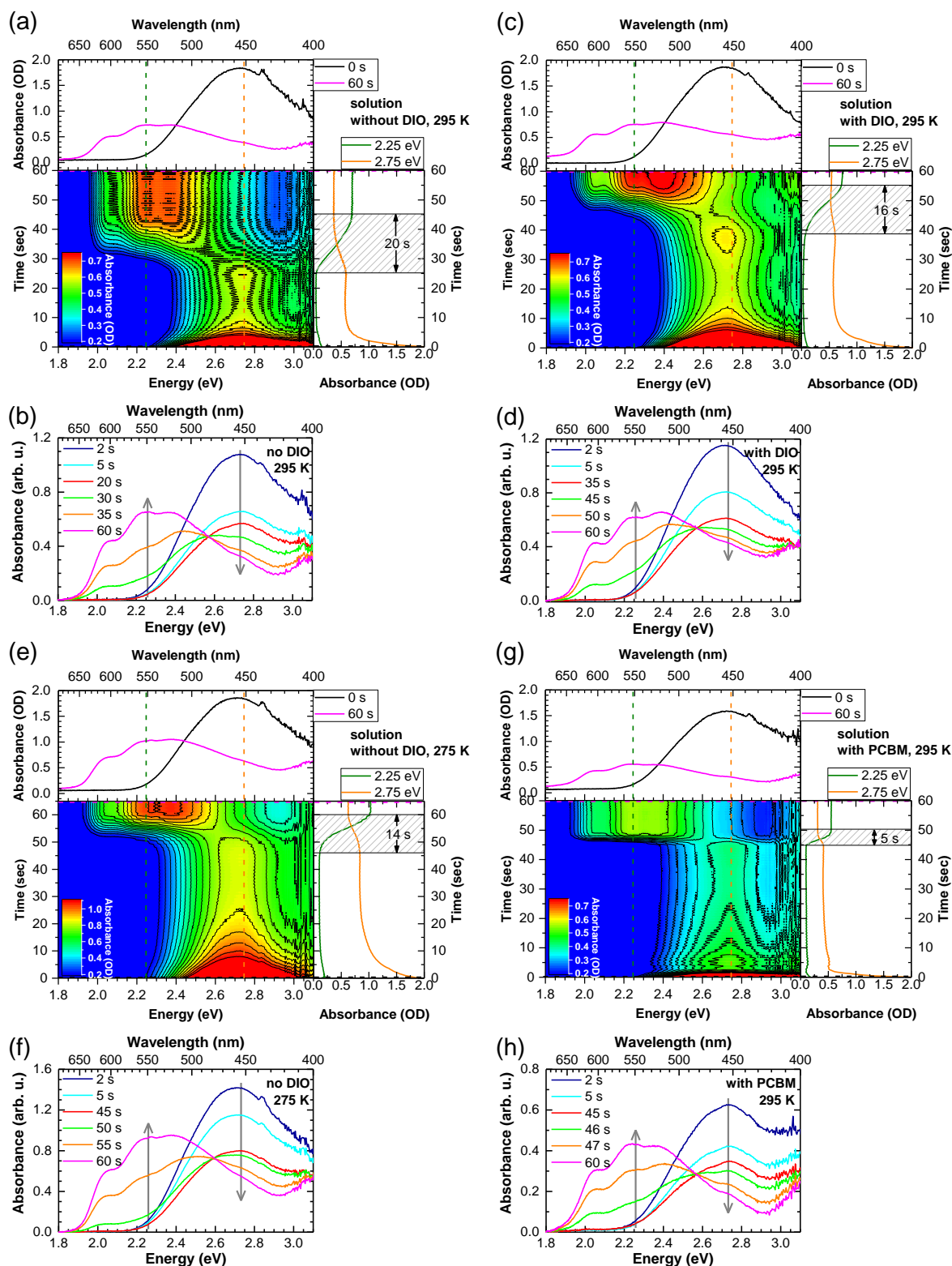
**Figure S3:** The space-resolved photoluminescence map of a 25  $\mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$  area of a P3HT film cast from a chlorobenzene solution with 5 vol% 1,8-diiodooctane (DIO), (a) initially, after (b) 24 h, (c) 32 h and (d) 48 h from spin-coating. The color of the scale bar correlates to the relative intensity of the nonaggregated chains. Excitation was at 2.75 eV. (e) Photoluminescence spectra of the spectroscopic area mapping of a P3HT film cast from a chlorobenzene solution with 5 vol% 1,8-diiodooctane (DIO), belonging to the spots labeled 1 (red and ink-blue line) and 2 (bright and dark blue line) in Figure 6 in the manuscript, directly (red and bright blue line) and 48 h after spin-coating (ink-blue and dark blue line). The spectra are normalized to unity at their maximum.





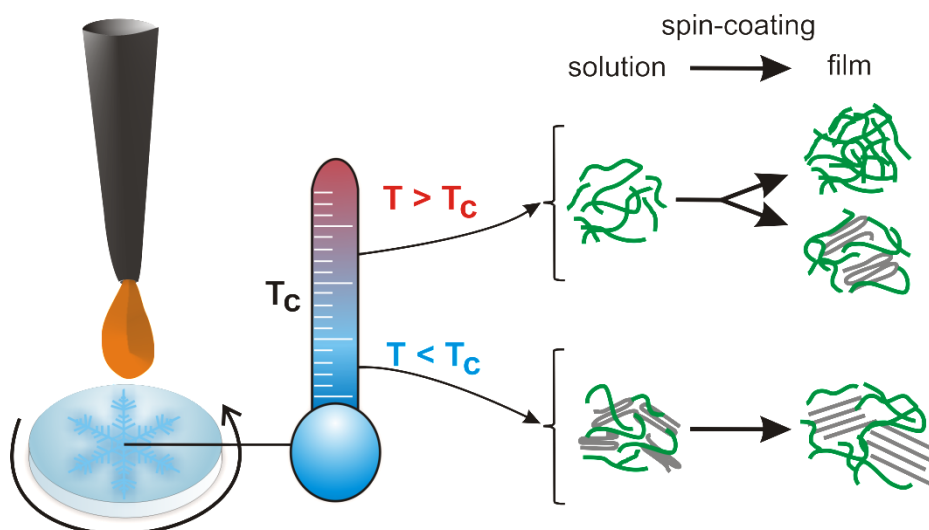
**Figure S4:** (a) Absorption spectra (blue line) of a P3HT film spun from a CB solution with 3 vol% DIO, after 48 h in air, decomposed into spectral contributions attributed to nonaggregated polymer chains (green filled line) and aggregated polymer chains (black filled line). The first two absorption peaks are labeled as  $A_1$  and  $A_2$ . (b) Absorption spectra of P3HT films spun from a CB solution without (black and blue line) and with 3 vol% DIO (red and green line), initial (black and red line) and after 60 h/48 h in air (blue/green line), normalized to the 0-1 peak  $A_2$ .

# Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)



**Figure S5:** Absorption spectra of P3HT taken over time during spin-coating from chlorobenzene solution (a, b) without DIO at 295 K, (c, d) with DIO at 295 K, (e, f) without DIO at 275 K and (g, h) with PCBM in a 1:1 mass-to-mass blend at 295 K. The spectra in (b, d, f, h) are set to zero at 1.8 eV to account for the offset due to scattering.

#### 4.2. Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition



Markus Reichenberger, Daniel Kroh, Giovanni M. M. Matrone, Konstantin Schötz,  
Stephan Pröller, Oliver Filonik, Margret E. Thordardottir, Eva M. Herzig,  
Heinz Bässler, Natalie Stingelin und Anna Köhler

Eingereicht in

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics



Submitted to Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics

## Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition

Markus Reichenberger<sup>1</sup>, Daniel Kroh<sup>1</sup>, Giovanni M. M. Matrone<sup>2</sup>, Konstantin Schötz<sup>1</sup>,  
Stephan Pröller<sup>3</sup>, Oliver Filonik<sup>3</sup>, Margret E. Thordardottir<sup>3</sup>, Eva M. Herzig<sup>3</sup>,  
Heinz Bässler<sup>4</sup>, Natalie Stingelin<sup>2,5</sup> and Anna Köhler<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup> *Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>2</sup> *Department of Materials and Center for Plastic Electronics, Imperial College London, London SW7 2AZ (United Kingdom)*

<sup>3</sup> *Herzig Group, MSE, Technische Universität München, 85748 Garching (Germany)*

<sup>4</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>5</sup> *School of Materials Science & Engineering and School of Chemical & Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta Georgia 30332 (United States)*

*\*Corresponding Author: anna.koehler@uni-bayreuth.de*

### Abstract

Aggregates – i.e. short-ranged ordered moieties in the solid-state of  $\pi$ -conjugated polymers – play an important role in the photophysics and performance of various optoelectronic devices; however, how they form during solution deposition is still not fully understood. We have previously shown that many polymers change from a disordered to a more ordered conformation when cooling a solution below a characteristic critical temperature  $T_c$ . Here we present a systematic and additive-free approach that employs this phase transition to enhance the formation of aggregates when producing  $\pi$ -conjugated thin-film structures from solutions. Using in situ time-resolved absorption spectroscopy on the prototypical semiconducting polymers P3HT, PFO, PCPDTBT and PCE11 (PffBT4T-2OD), we show that spin-coating at a temperature below  $T_c$  can enhance the formation of aggregates with strong intra-chain coupling. An analysis of their time-resolved spectra indicates that the formation of corresponding nuclei in the initial stages of film formation for substrates held below  $T_c$  seems responsible for this. We observe that the growth rate of the aggregates is thermally activated with an energy of 310 meV, which is much more than that of the solvent viscosity (100 meV). From this we conclude that the rate controlling step is the planarisation of a chain that is associated with its attachment to a nucleation centre. The success of our approach for the rather dynamic deposition method of spin-coating holds promise for other solution-based deposition methods.

## 1. Introduction

In the last few decades, semiconducting conjugated polymers, such as poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT), have attracted much attention as they combine semiconducting properties with the potential to produce devices via low-cost solution processability.<sup>1-7</sup> A parameter with crucial impact on the performance of organic optoelectronic devices is the solid-state microstructure of the functional layer. Not only long-range order seems important; some degree of short-range molecular order, e.g., resulting from the presence of well-ordered aggregates can have a strong influence on the efficiency of organic solar cells<sup>8-19</sup> and often dictates the performance of organic semiconductors in thin-film field-effect transistors<sup>1, 20-25</sup>.

So far, however, only limited approaches have been reported to induce aggregate formation in a controlled fashion, including slow solidification in marginal solvents,<sup>26-29</sup> control of entanglements and sonication,<sup>30-34</sup> and blending<sup>35</sup> – many using poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) as model system and many relying on relatively time consuming methodologies. Approaches to control the formation of aggregates during the solution deposition should ideally be based on considering thermodynamics of the solution as well as by taking the kinetics of film formation into account.<sup>9</sup> In particular with respect to the latter, several methods have been reported, such as varying the boiling point of the solvent,<sup>9, 21, 36</sup> varying the deposition time,<sup>37</sup> or adding small amounts of high boiling point solvents such as diiodooctane.<sup>23, 38-44</sup>

Here, we present a versatile and very facile approach that allows to manipulate the formation of such aggregates during solution deposition that can complement and be combined with existing methods. We exploit the fact that many  $\pi$ -conjugated polymers undergo a disorder-order transition in solution upon cooling,<sup>45-47</sup> and demonstrate that when spin-coating a solution at a temperature below the critical temperature, aggregates already developed in solution dictate formation of important short-range ordered features in the solid state. Beneficially, in many cases, the critical temperature  $T_c$  for this transition is near room temperature and, thus, a solution can readily be brought to a temperature above or below  $T_c$  as desired. This observation can, though, also explain the large variations in device performance often obtained when processing organic semiconductors as small differences in casting temperature will affect aggregate formation and, as a consequence, the optoelectronic properties of the resulting thin-film architectures.

We demonstrate the general applicability of our approach on the omni-present P3HT, the more rigid poly(9,9-di-n-octylfluorene) (PFO) as another homopolymer, as well as prototypical donor-acceptor polymers such as poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PffBT4T-2OD or PCE11) and poly{[4,4-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta-(2,1-b;3,4-b')dithiophen]-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzo-thiadiazole)-4,7-diyl} (PCPDTBT).<sup>16, 41, 48-53</sup> They may differ in their structure

formation from homopolymers,<sup>54</sup> and especially compared to the semi-flexible P3HT.<sup>55</sup> We show that for P3HT, PCE11 and PFO, aggregates formed upon spin-coating below  $T_c$  have a longer conjugation length and a higher ratio of 0-0 to the 0-1 vibrational peaks in the absorption spectra than when a deposition temperature above  $T_c$  is selected; most strikingly, for PCPDTBT, we find that aggregates can only be induced in the film upon spin-coating below  $T_c$ . We used spin-coating to demonstrate how powerful our strategy is, though, we expect straight-forward adaption of our methodology to other deposition techniques and other material systems.

## 2. Experimental Methods

### 2.1 Materials

The poly(3-hexyl-thiophene-2,5-diyl) (P3HT) with nominally more than 98 % in a head-to-tail connection was purchased from Rieke Metals. It had a number-average molecular weight of  $M_n = 18.8$  kg/mol and a weight-average molecular weight of  $M_w = 38.4$  kg/mol, i.e. a dispersity of  $\mathcal{D} = 2.04$ . It was used in a solution of chlorobenzene (CB) with a concentration of  $c = 10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  to make films and to measure temperature dependent photoluminescence (PL) in solution.

Poly[(5,6-difluoro-2,1,3-benzothiadiazol-4,7-diyl)-alt-(3,3'''-di(2-octyldodecyl)-2,2';5',2'';5'',2'''-quaterthiophen-5,5'''-diyl)] (PffBT4T-2OD or PCE11) with  $M_n = 55$  kg/mol and  $\mathcal{D} = 2.1$  was purchased from Ossila. We used it in an ortho-dichlorobenzene (o-DCB) solution with  $c = 5 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  to spin-coat films. In order to determine the critical temperature for the disorder-order transition by absorption measurements, we used a o-DCB with  $c = 0.1 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ .

Poly{[4,4-bis(2-ethylhexyl)-cyclopenta-(2,1-b;3,4-b')dithiophen]-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzothiadiazole)-4,7-diyl} (PCPDTBT) was purchased from 1-Material and had  $M_n = 23$  kg/mol and  $\mathcal{D} = 1.7$ . As for P3HT, we used it in a CB solution with  $c = 10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ .

Poly(9,9-di-n-octylfluorene) (PFO) of  $M_n = 31$  kg/mol and  $\mathcal{D} = 2.9$  was obtained from American Dye Source and used in 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) with a concentration  $c = 3 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  for spin-coating films containing  $\beta$ -phase. To spin-coat an amorphous film, we used a toluene solution of  $c = 20 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ . The batch of PFO used for this study is the same as in ref.<sup>45</sup>

As solvents for spin-coating, we used CB, which has a boiling point of 132 °C, o-DCB with a boiling point of 180 °C, MTHF (boiling point at 80 °C) and toluene (boiling point at 111 °C). All solvents were anhydrous and obtained from Sigma-Aldrich. They were used in a glovebox after filtering with a filter of 0.2  $\mu\text{m}$  pore size.

## *2.2 Film preparation and in situ temperature dependent absorption measurements*

The solutions were fabricated in a glove-box under nitrogen atmosphere by mixing the anhydrous solvent with the polymer. The solutions were stirred at 40 °C with about 400 rpm for several hours and after this filtered through a 0.2 µm filter. All the polymer solutions were heated to about 60 °C prior to deposition such as to dissolve potential existing aggregates. In a second glovebox with argon atmosphere, the room-temperature solutions were deposited onto substrates held at different substrate temperatures. Spin-coating took place at 400 rpm or, in the case of PFO, at 800 rpm. The substrates were round quartz substrates, with a diameter of 13 mm, lying on top of a temperature controlled sample holder of a home-built spin-coater.<sup>56</sup>

The cooling (heating) of the spin-coater was performed by surrounding the sample holder with a flow of cold nitrogen gas (hot air). The temperature can be adjusted by controlling the pressure of the gas flow and is measured with a digital Keithley 2000 multimeter connected to a positive temperature coefficient (PTC) thermometer PT 1000, the latter being pressed onto the spectrosil surface, directly before dropping the solution.

To allow for the absorption measurements, the spin-coater has a white light LED as light source underneath the substrate and a glass fibre for detection of the transmitted light above. This design is similar to that reported by Abdelsamie et al.<sup>57</sup> The fibre is attached to a MS125 spectrograph from Oriel Instruments with a charge-coupled device (CCD) camera from Andor-Solis that takes one picture every 60 ms.

Steady state UV-VIS absorption spectra were taken by using a Cary 5000 UV/VIS spectrometer with an integrating sphere from Varian.

## *2.3 Optical characterisation of solutions*

Absorption and photoluminescence spectra taken on solutions at different temperatures were acquired using a home-built setup. It consists of a wolfram lamp as light source for absorption measurements, a 405 nm (3.06 eV) continuous-wave diode laser from Coherent for excitation in emission measurements and a spectrograph Shamrock SR303i with an Andor iDus CCD-camera for detection. The solutions were measured in a 1 mm fused silica cuvette that was placed in a temperature-controlled continuous flow helium cryostat from Oxford Instruments. We waited for 15 min after reaching a new temperature for the temperature to be fully equilibrated before taking the measurement.



### 3. Results and Discussion

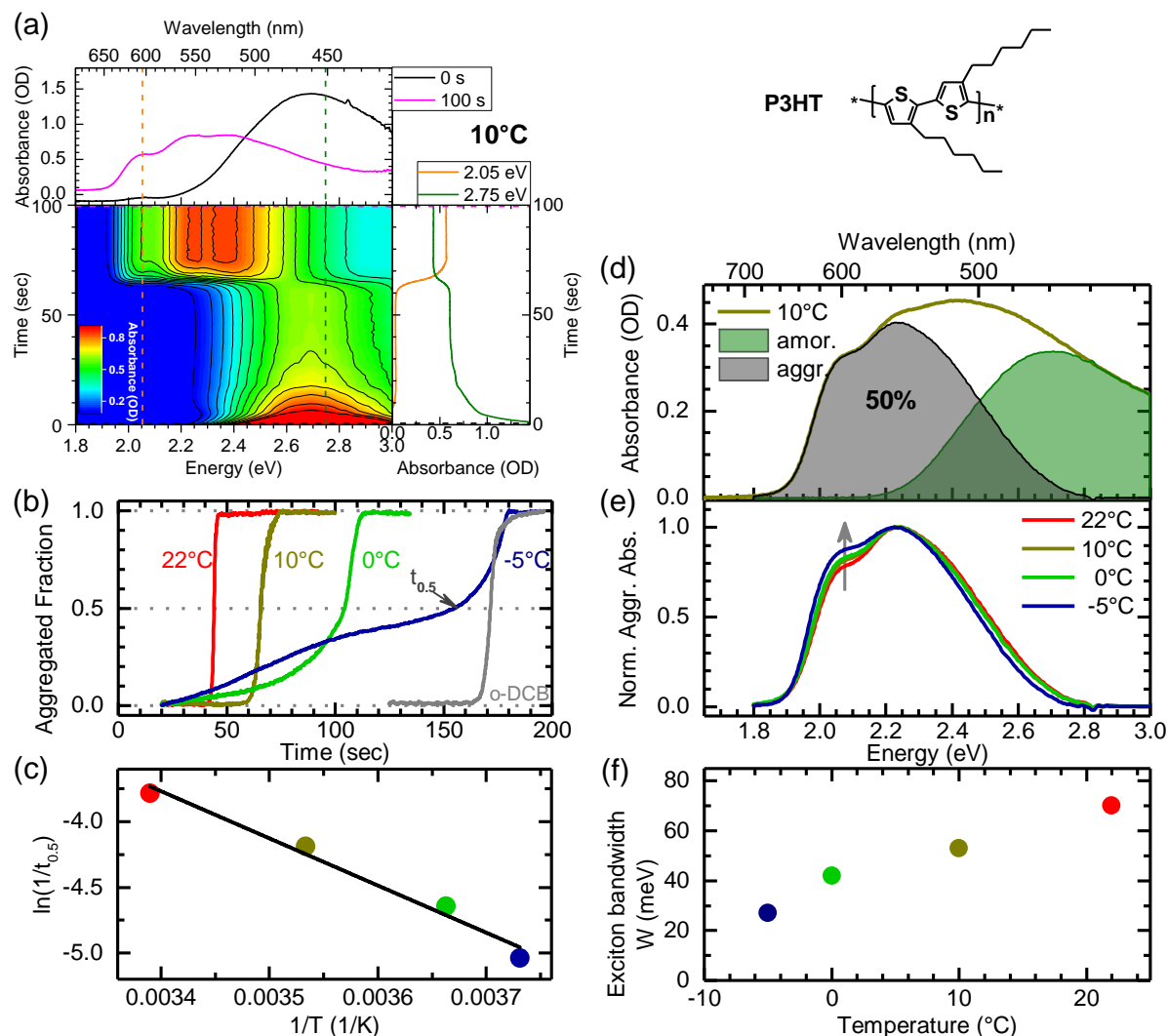
#### 3.1. Aggregate formation in P3HT

A conjugated polymer, for which the formation of aggregates has been studied extensively and that therefore serves as an excellent model system to start our study, is poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) (Figure 1). It shows a well-known disorder-order transition upon cooling in solution, with a critical temperature  $T_c$  that depends on the molecular weight and dispersity of the polymer.<sup>45, 58-59</sup> Panzer et al. recently reported a  $T_c$  of about -8 °C (265 K) when depositing P3HT in a MTHF solution with a concentration  $c = 0.1 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ .<sup>58</sup> To obtain good films during spin-coating, we used for the same batch of P3HT as Panzer et al. used a relatively concentrated solution of  $c = 10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  in chlorobenzene (CB). We found this slightly raises the critical temperature to a value between 5 °C and 0 °C, i.e.  $T_c \approx (-2 \pm 2)^\circ\text{C}$ , as evidenced by temperature-dependent photoluminescence measurements presented in Figure S1 in the Supporting Information (SI).

In order to elucidate the process of aggregate formation upon spin-coating, we employed a home-built spin-coater that allowed to in situ monitor the absorption spectra during the spin-coating processes while controlling meticulously the deposition temperatures; we selected two deposition temperatures above  $T_c$  (i.e. 22 °C and 10 °C), one near  $T_c$  (i.e. 0 °C), and one below  $T_c$  (i.e. -5 °C). The solution was kept at room temperature in all cases. Exemplary in situ time-resolved absorption spectra for a deposition temperature 10 °C of are displayed in Figure 1a; Figure S2 in the SI summarises the data obtained for all four temperatures. The spin-coating time is shown as abscissae, while the photon energy (wavelength) is shown as ordinate below (on top). The optical density (OD) is indicated by the colour from blue ( $\text{OD} \leq 0.1$ ) to red ( $\text{OD} \geq 0.9$ ). The top panel shows the absorption spectra at 0 s and 100 s, and the right panel shows the time evolution of the absorption at 2.05 eV, where only aggregates absorb, and at 2.75 eV, where only disordered chains absorb.

For all deposition temperatures, we observe the same general behaviour. Initially, we see a broad and unstructured absorption spectrum centred at 2.70 eV (black line in Figure 1a) that is characteristic for non-aggregated chains.<sup>36, 60</sup> Within the first few seconds of the spin-coating process, a part of the polymer solution is splattered off the sample, thus reducing the absorbance at 2.75 eV (green line in Figure 1a). The subsequent plateau in the time-evolution of the absorbance suggests that there is no further loss of material. From 56 s to 75 s, the absorbance at 2.75 eV is getting less pronounced and an absorption feature at 2.05 eV appears, the intensity of which does not change beyond 75 s. These observations illustrate that during spin-coating, the solvent evaporates and thus the polymer concentration in the liquid film increases.<sup>61</sup> At a certain point, a critical concentration is reached where aggregates form spontaneously leading to well-defined features in the

absorption spectrum (shown in magenta in Figure 1a/top panel) with vibronic peaks at 2.05 eV, 2.24 eV, and 2.40 eV – indicating that H-type aggregates form.



**Figure 1:** Spin-coating a solution of P3HT in CB ( $c = 10^{-2}$ ) at different substrate temperatures, i.e. 22°C, 10°C, 0°C and -5°C, and in o-DCB (grey line) at 22°C. The chemical structure of P3HT is shown on the top right. (a) In situ time-resolved absorption spectra during spin-coating, exemplarily for 10°C. (b) Transformation curves obtained by monitoring the absorption at 2.05 eV for the four different substrate temperatures. The centred dotted line helps to identify the times  $t_{0.5}$  until 50% of the transformation has completed. (c) The transformation rate against inverse temperature on a semi-logarithmic scale. (d) Absorption spectrum of a P3HT film after spin-coating taken in an integrating sphere (thick coloured line), exemplarily for 10°C. The spectrum is separated into contributions attributed to aggregated polymer chains (black filled line) and nonaggregated polymer chains (green filled line). The number denotes the value for the fraction of absorption from aggregated chains. (e) Aggregate absorption spectra of P3HT films after spin-coating at different temperatures, normalized to their maximum. The grey arrow is a guide to the eye. (f) Free exciton bandwidth  $W$  of the aggregates in P3HT films as a function of substrate temperature.

We can trace the formation of these aggregates in more detail by monitoring the absorption of the 2.05 eV peak as a function of time, for all deposition temperatures used. These transformation curves are shown in Figure 1b, with the maximum value of aggregate absorption normalized to unity. While the curves for the samples cast at 22 °C and 10 °C show a clear sigmoidal shape with a sharp onset in the fraction of aggregates, the curves obtained from the films deposited at 0 °C and -5 °C show a long drawn-out “onset” in the fraction of aggregates followed by an accelerated transformation once 50% of the aggregates have formed – a time we refer to as  $t_{0.5}$  (see also Figure S3 in the SI). The drawn-out “onsets” for the transformation curves for samples cast at 0 °C and -5 °C suggest that aggregates may already be present in solution prior to the actual transformation that takes place near  $t_{0.5}$ . These aggregates likely form when the solution adopts the substrate temperature near or below  $T_c$ . When defining the transformation rate as  $1/t_{0.5}$ ,<sup>62</sup> we obtain values for the transformation rate of 23 ms<sup>-1</sup> using a deposition temperature of 22 °C, 15 ms<sup>-1</sup> for 10 °C, 10 ms<sup>-1</sup> for 0 °C and 7 ms<sup>-1</sup> for -5 °C. When plotting the thus-obtained transformation rates against inverse temperature on a semi-logarithmic scale (see Figure 1c), a linear slope results that indicates a thermally activated behaviour with an activation energy of about 310 meV, i.e. about ten times the thermal energy at room temperature. Further data and a time-temperature-transformation (TTT) curve<sup>62</sup> are given in Table S1 and Figure S3 of the SI. The increase of the transformation rate with temperature indicates that the formation of the aggregates is not limited by nucleation. This is also evident by the observation that the presence of aggregates, i.e. possible nucleation sites, in the solution on the 0 °C and -5 °C substrates does not accelerate the overall rate of aggregate formation.

The fact that our rates actually fit to a thermally activated process suggests that the formation process of the aggregates is controlled by the product of the probabilities that a chain segment may diffuse towards an already existing nucleation centre and that it may attach to it, i.e. “react”. If both processes – i.e. diffusion and “reaction” – are thermally activated, then the net activation energy is the sum of both energies. In the current case, the diffusion of the chain segments can be assumed to be controlled by the inverse of the solvent viscosity, and the associated activation energy for CB is 100 meV.<sup>63</sup> Since the measured activation energy for the growth of the aggregates is 310 meV, it appears that adding a chain to a nucleation centre or pre-existing aggregate requires an activation energy of roughly 200 meV. When inducing aggregate formation in P3HT or other polymers by cooling a solution, we have observed that an increase in the effective conjugation length, attributed to a planarization of the chain backbone, occurs immediately prior to the actual phase transition<sup>45, 64</sup> (NB.: this process cannot be resolved in the case of aggregate formation during solidification<sup>44</sup>). We thus conclude that aggregation is associated with an increase in planarization of a chain segment and attribute the additional required activation energy of 210 meV with the planarization of the chain segment before its attachment to a

nucleation centre. This is consistent with calculations by De Leener et al. made to describe the aggregation of MEH-PPV.<sup>65</sup>

Clearly other aspects could lead to our observations. In order to confirm that the appearance of aggregates in films cast at 0 °C and -5 °C is due to the liquid film adopting the substrate temperature around  $T_c$ , rather than due to the increased time needed for transformation, we also spun films at 22 °C from a  $c = 10 \frac{g}{l}$  solution with o-DCB. This solvent has a boiling point of 180 °C compared to CB which has a boiling temperature of 132 °C. The higher boiling point of this solvent and, thus, the slower solidification of the systems, shifts the onset time for transformation so that it nearly coincides with that the sample spun at -5 °C from CB, as shown in Figure 1b; yet, in contrast to the latter sample, there are no aggregates formed prior to the transformation. This illustrates that the use of a deposition temperature below  $T_c$  is causing the presence of aggregates prior to the transformation, as expected.

To assess the impact on the final solid-state structures of initial aggregates formation in solution via casting at temperatures below  $T_c$ , we analyzed the absorption spectra as shown exemplarily in Figure 1d for samples cast at 10 °C. Following the approach outlined previously, we separate the final film spectra into the contributions from disordered chains and from aggregated chains.<sup>36, 44, 60</sup> For this, we normalize the absorption spectrum of the disordered chains – obtained at the very beginning of the spin-coating process – such as to match the high energy tail of the film spectrum. The difference between film spectrum and the disordered chain spectrum is assigned to the absorption from the aggregates. The *fraction of absorption* from aggregated chains for P3HT films spin-cast at 22 °C, 10 °C, 0 °C and -5 °C is 52%, 50%, 51% and 45% respectively (see Figure S4 in the SI for all four temperatures). The *fraction of aggregated chains* can be calculated from the *fraction of absorption* by considering that, for P3HT, the oscillator strength of aggregated chains is about 1.4 times higher than the one of nonaggregated chains.<sup>36, 45, 60</sup> We confirmed that this is still the case when spin-coating samples using different deposition temperatures. The fraction of aggregated chains stays about the same ( $36 \pm 1\%$ ) in films spin-cast at 22 °C, 10 °C and 0 °C, and slightly decreases to 32% in the film cast at -5 °C. Moreover, the amount of aggregates remains essentially unaltered when spin-coating from o-DCB instead of CB (Figure S5a in the SI) – all demonstrating that the amount of aggregates formed in the final polymer film remains essentially unaltered by the spin-coating temperature and condition.

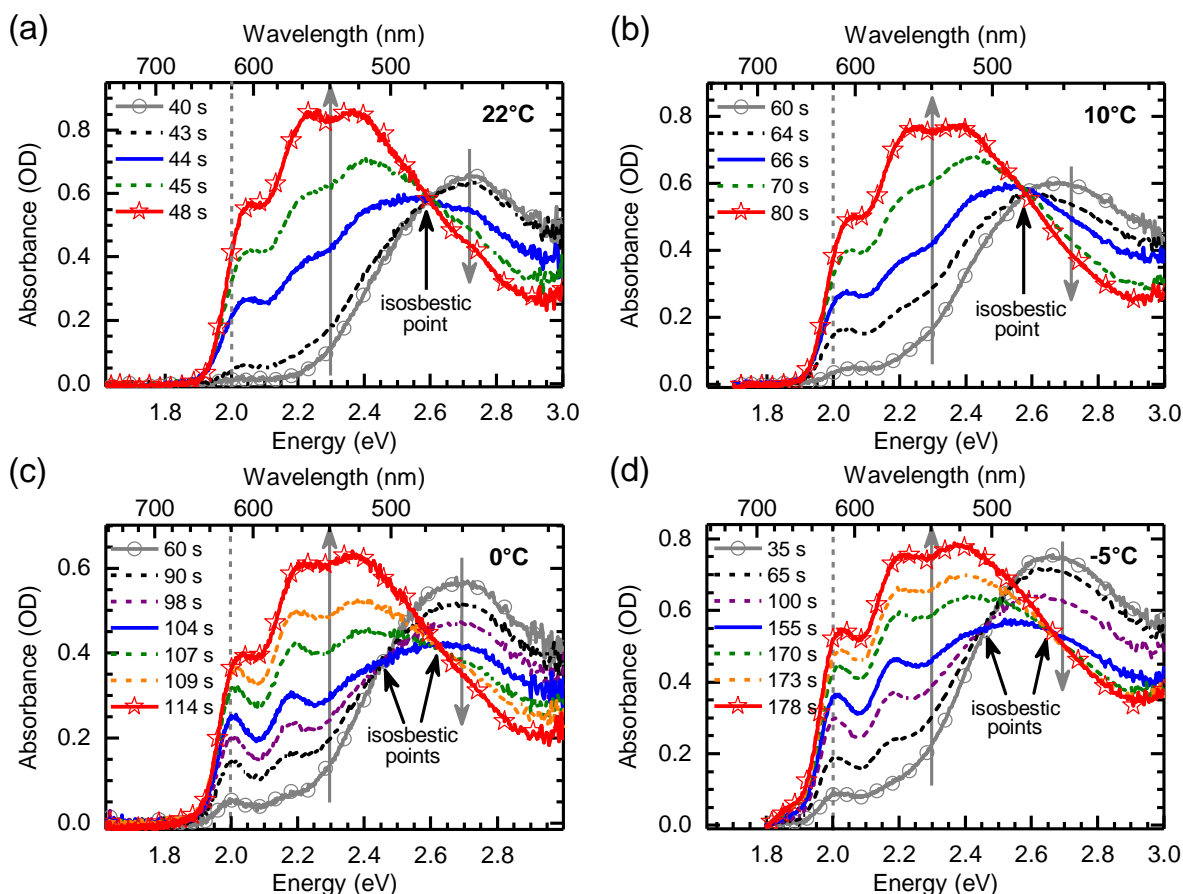
While the presence of aggregates prior to solidification does not accelerate the transformation nor increase the amount of aggregates formed, it is important to note that it alters *the character* of the aggregates in the film. Figure 1e compares the absorption from the aggregates obtained from casting a P3HT solution from CB using different deposition temperatures. It is evident that the aggregates in films cast at 0 °C and -5 °C films have a higher 0-0 peak than those deposited at 22 °C and 10 °C films, or the film spin-cast from o-DCB (see Figure S5b in the SI), in agreement with the blend work by Hellman et al.<sup>66</sup> The

ratio between the 0-0 and the 0-1 peaks in absorption can be taken as a measure for the coupling strength in weakly interacting H-aggregates according to models suggested by Spano and coworkers.<sup>60, 67-69</sup> If we apply the associated analysis to the spectra as detailed in ref.<sup>70</sup> (see Figure S6 in the SI for full details), we find that the free exciton bandwidth  $W$  of the aggregates in the P3HT films decreases with reducing deposition temperature, from 70 meV to 27 meV in the temperature range between 22 °C and -5 °C (Figure 1f). These values are typical for P3HT.<sup>60</sup>

The difference in the character of the aggregates is even more visible during the formation process. Figure 2 shows the absorption spectra taken at different times during the transition, comparing the spin-coating process using different deposition temperatures. The spectrum at time  $t_{0.5}$ , where half of the total amount of the aggregates has formed, is shown as blue solid line for each temperature. For the two sample spun using deposition temperatures  $T > T_c$ , we observe an isosbestic point at 2.60 eV that results from the transformation of disordered chains into chains with weak H-type interaction.<sup>36, 44, 58, 60</sup> The 0-0 peak in absorption for these two samples is centred at about 2.05 eV (Figures 2a and 2b). In contrast, for the samples cast at  $T \leq T_c$  (Figures 2c and 2d), there seems to be an “isosbestic” point at 2.45 eV for times shorter than  $t_{0.5}$ , followed by an abrupt change to a second “isosbestic” point at 2.64 eV for times larger than  $t_{0.5}$ . Further, the spectra taken in the first half of the transformation process show a well-resolved 0-0 peak centred at 2.00 eV, implying a longer conjugation length, that moves to higher energies and loses structure in the second half of the transformation. From this we conclude that, as a result of the cold substrate temperature, H-type aggregates form in the still liquid film that are characterized by a longer conjugation length and concomitantly weaker electronic interaction between the polymer chains. When the solvent finally fully evaporates in the second half of the transformation process, the intra-chain order of these chains gets disturbed which somewhat reduces the conjugation length of the aggregates already formed. Nevertheless, as evidenced in Figure 1e, overall the aggregates formed upon spin-coating onto the cold substrates still have a higher 0-0 peak, testifying to a lower exciton bandwidth yet longer conjugation length.<sup>36</sup>

This change in the character of the resulting aggregates is akin to that obtained when adding a small amount of a high boiling point additive, such as 1,8-diiodooctane (DIO) to the solution. Upon adding 3 wt% DIO to a CB solution of P3HT, the exciton coupling strength reduces by about a factor of two, similar to the effect seen here upon spin-coating onto a substrate with  $T \leq T_c$ . However, the additive DIO has been shown to remain in film for hours and days, causing an ongoing crystallization and thus morphological changes over days. Such ongoing crystallization does not occur when spin-coating onto a substrate with  $T \leq T_c$ . Spectra of fresh films and films after one day show no change (see Figure S7 in the SI). This likely will be beneficial for device fabrication as it may turn out to assist long-term stability. More broadly, the above shows that we were able to control formation of

aggregates of a lower free exciton bandwidth, and concomitantly longer conjugation length, simply by appropriate choice of deposition temperature for spin-coating. For this, we do not require any pre-processing of the casting solution such as using solvent additives or solvent mixtures or post-processing of the spin-cast film, e.g. by thermal or vapor annealing, and the resulting films are morphologically stable. This is therefore seems to be a suitable approach to be explored further for application to other, more industrially relevant solution processing methods such as slot-die coating or ink-jet printing. However, before advancing in such a direction, it is worthwhile to consider whether our result applies merely to P3HT or whether it is more generally applicable to other semiconducting polymers. For this, we considered PFO and two polymers frequently used in organic solar cells that have transition temperatures near room temperature, that is PCE11 and PCPDTBT.<sup>16, 48-52</sup>



**Figure 2:** Absorption spectra taken at different times in the transition range during spin-coating of a P3HT solution in CB at different substrate temperatures, i.e. (a) 22°C, (b) 10°C, (c) 0°C and (d) -5°C. The spectrum at time  $t_{0.5}$ , where half of the total amount of the aggregates has formed, is shown as blue solid line for each temperature. The spectra are set to zero at 1.8 eV to account for the offset due to scattering. The grey dashed lines are a guide to the eye, as well as the grey arrows, which indicate the evolution of the spectra with increasing time.

### 3.2. Aggregate formation of PCE11

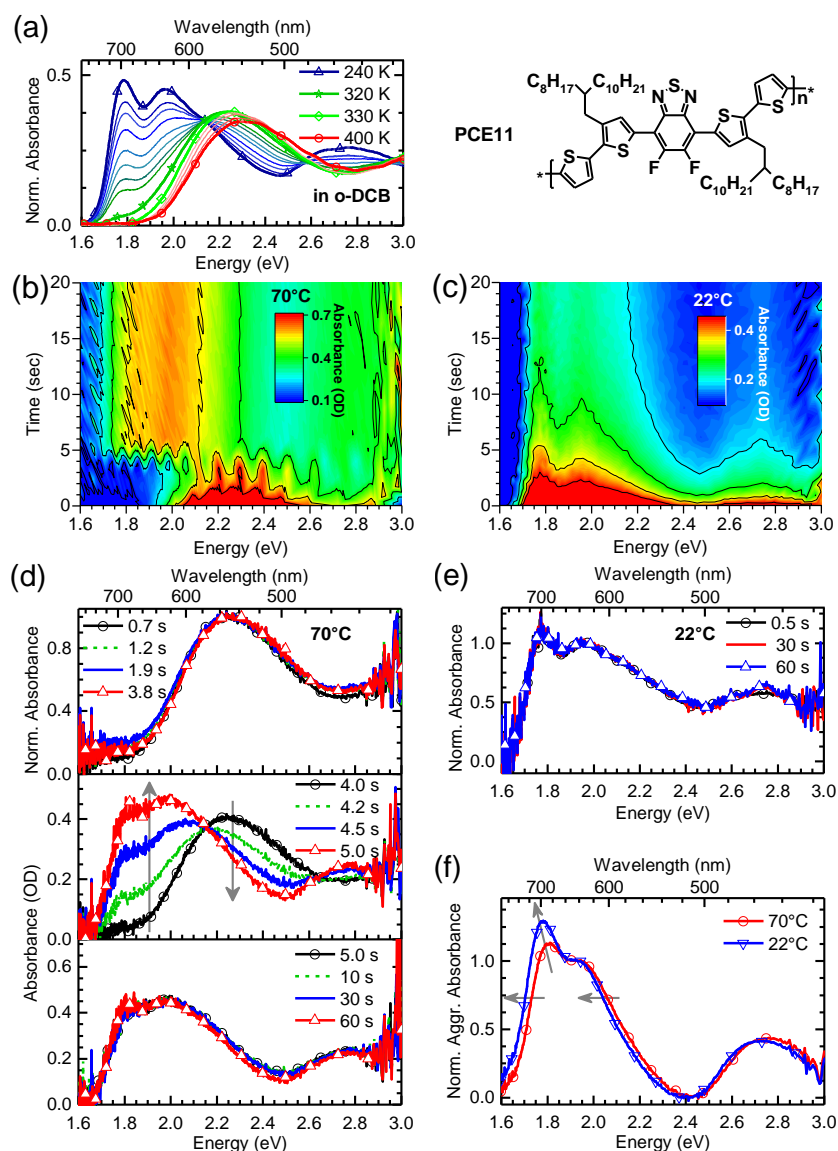
PCE11, also known as PffBT4T-2OD, is attracting much interest in the field of organic semiconductors, as it enables high mobility and solar cell devices with up to 10.8% efficiency.<sup>16</sup> In order to determine the critical temperature for the disorder-order transition in solution, we measured the absorption of PCE11 in an o-DCB solution with a concentration  $c = 0.1 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  as a function of temperature (Figure 3a). The disorder-order transformation in PCE11 follows the pattern recently reported for other polymers.<sup>45</sup> Upon cooling from 400 K until 320 K, the absorption band, centred at 2.30 eV at 400 K, shifts by about 100 meV to the red spectral range, indicating an increase in conjugation length. From 320 K onward, a structured lower energy absorption band emerges with vibrational peaks at 1.78 eV and 1.97 eV at 240 K. Due to the similarity in spectral behaviour to the disorder-order transformation in other conjugated polymers, we attribute this band to the formation of aggregates of PCE11. The critical temperature for the phase transition is therefore about 320 K, i.e. about 47 °C. In order to spin-coat films, a higher concentration of  $c = 5 \frac{\text{g}}{\text{l}}$  is required. From comparison to P3HT it is reasonable to presume that  $T_c$  will change only moderately with temperature. Hence, for spin-coating we choose 70 °C as a substrate temperature above  $T_c$  and 22 °C as deposition temperature below  $T_c$ .

Similar to the study with P3HT, the kinetics of film formation during spin-coating of PCE11 from an o-DCB solution at the different substrate temperatures above and below  $T_c$  is monitored by in situ time-resolved absorption spectra, which are depicted in Figure 3b for 70 °C and in Figure 3c for 22 °C (more detail in Figure S9 in the SI).

When spin-coating PCE11 in o-DCB onto a substrate held at 70 °C, i.e. above  $T_c$ , the absorption spectra taken at different times during spin-coating can be grouped into three time ranges, as depicted in Figure 3d. The spectra in the top panel, where material loss still takes place (first time range), are normalized to their absorbance at 2.25 eV whereas the spectra in the middle (second time range) and bottom panel (third time range) are merely corrected for the baseline. In the first time range, which is from 0 s to 3.9 s, we observe a broad and unstructured absorption spectrum centred at 2.25 eV. We attribute this absorption to disordered chains of PCE11. In the second time range, from 4.0 s to 5.0 s, this absorption reduces in intensity and a lower energy band appears with a 0-0 peak at about 1.8 eV. The spectra show an isosbestic point at 2.15 eV. In the third time range, which is between 5.0 s and about 60 s, no further changes are observed. Based on earlier work, we associate the resulting thin film spectrum with a superposition of absorption from remaining disordered chains and aggregated chains.<sup>36, 44, 71</sup> Evidently, there seems to be a critical concentration that facilitates aggregate formation as the solvent evaporates, consistent with calculations made for the poly(p-phenylene deriative) MEH-PPV.<sup>65</sup>

A rather different process is observed when spin-coating a PCE11 solution in o-DCB at 22 °C, i.e. below  $T_c$  (Figure 3e). Then the absorption spectra taken at different times during

spin-coating do not show any differences in spectral shape. Rather, the structured band with a 0-0 peak at about 1.8 eV, superimposed by the broad band centred at 2.3 eV, appears right from the beginning of the spin-coating process. Considering that there is a maximum fraction of ordered domains that can be realized in a film taking into account entropic



**Figure 3:** (a) Absorption spectra of a PCE11 solution in o-DCB ( $c = 0.1 \frac{g}{l}$ ), taken at different temperatures upon cooling the solution. The chemical structure of PCE11 is shown on the top right. (b,c) In situ time-resolved absorption spectra during spin-coating of a PCE11 solution in o-DCB ( $c = 5 \frac{g}{l}$ ) at different substrate temperatures, i.e. 70°C and 22°C. (d) Absorption spectra taken at different times during spin-coating onto a substrate at 70°C. The spectra are grouped into three time ranges, as described in the text. The spectra are normalized at 2.25 eV in the top panel and they are baseline corrected in the middle and bottom panel. (e) Absorption spectra taken at different times during spin-coating onto a substrate at 22°C, normalized at 1.94 eV. (f) Aggregate absorption spectra taken of a PCE11 film after spin-coating at 70°C and at 22°C, normalized at 1.94 eV. The grey arrows are a guide to the eye.



reasons, the observation that the fraction of aggregates stays the same upon spin-coating, i.e. in the solution and in the film, suggests that this maximum fraction is already realized in solution and film. We recall that for PCPDTBT, Scharsich et al also observed the same maximum fraction of aggregates in both, solution and film.<sup>72</sup> We point out that in PCE11, the solution, kept at room temperature prior to the spin-coating process, is at a temperature below  $T_c$  ( $T_c \approx 47^\circ\text{C}$ ) so that aggregates will already be present. This is slightly different from P3HT, where the room temperature solution is above  $T_c$  ( $T_c \approx -2^\circ\text{C}$ ) so that initial aggregates only form in the liquid film within the first few seconds as the liquid film adopts the substrate temperature near or below  $T_c$ .

Figure 3f compares the absorption from the aggregates formed in PCE11 by spin-coating above and below  $T_c$ , normalized to their 0-1 peak at 1.94 eV. In order to obtain only the aggregate absorption, the spectra of the spin-cast films have been separated into the contributions from the disordered chains and the aggregated chains in the same way as presented above for P3HT, and as detailed in Figure S10 in the SI. The fraction of absorption from aggregated chains for PCE11 films spin-cast at  $70^\circ\text{C}$  and  $22^\circ\text{C}$  are 64% and 67%, respectively, i.e., rather similar for the two sample. We observe that the aggregate absorption of the film spun at  $22^\circ\text{C}$  is located at slightly lower energies and has a higher 0-0/0-1 peak ratio compared to the aggregate absorption spectrum at  $70^\circ\text{C}$ . This is analogous to P3HT and indicates a stronger delocalization along the polymer chain with concomitantly reduced inter-chain coupling.<sup>60, 67, 69, 73</sup> Thus for both P3HT and PCE11, we find that spin-coating onto a substrate below  $T_c$  does not significantly impact on the amount of aggregates formed, yet it does change the character of the resulting aggregates such that the electronic coupling along the chain is increased whereas the coupling between chains reduces. Sometimes, this is referred to as increasing the J-type compared to the H-type characteristics.<sup>69, 73</sup> It is noteworthy that we found this trend for both aggregates, those of P3HT that are of a predominant H-type character as well as for those of PCE11, which are characterized by a peak ratio of the 0-0/0-1 absorption peaks exceeding one, that can indicate a disordered mixed HJ-like nature.<sup>73</sup>

### 3.3. Extension to PCPDTBT and PFO

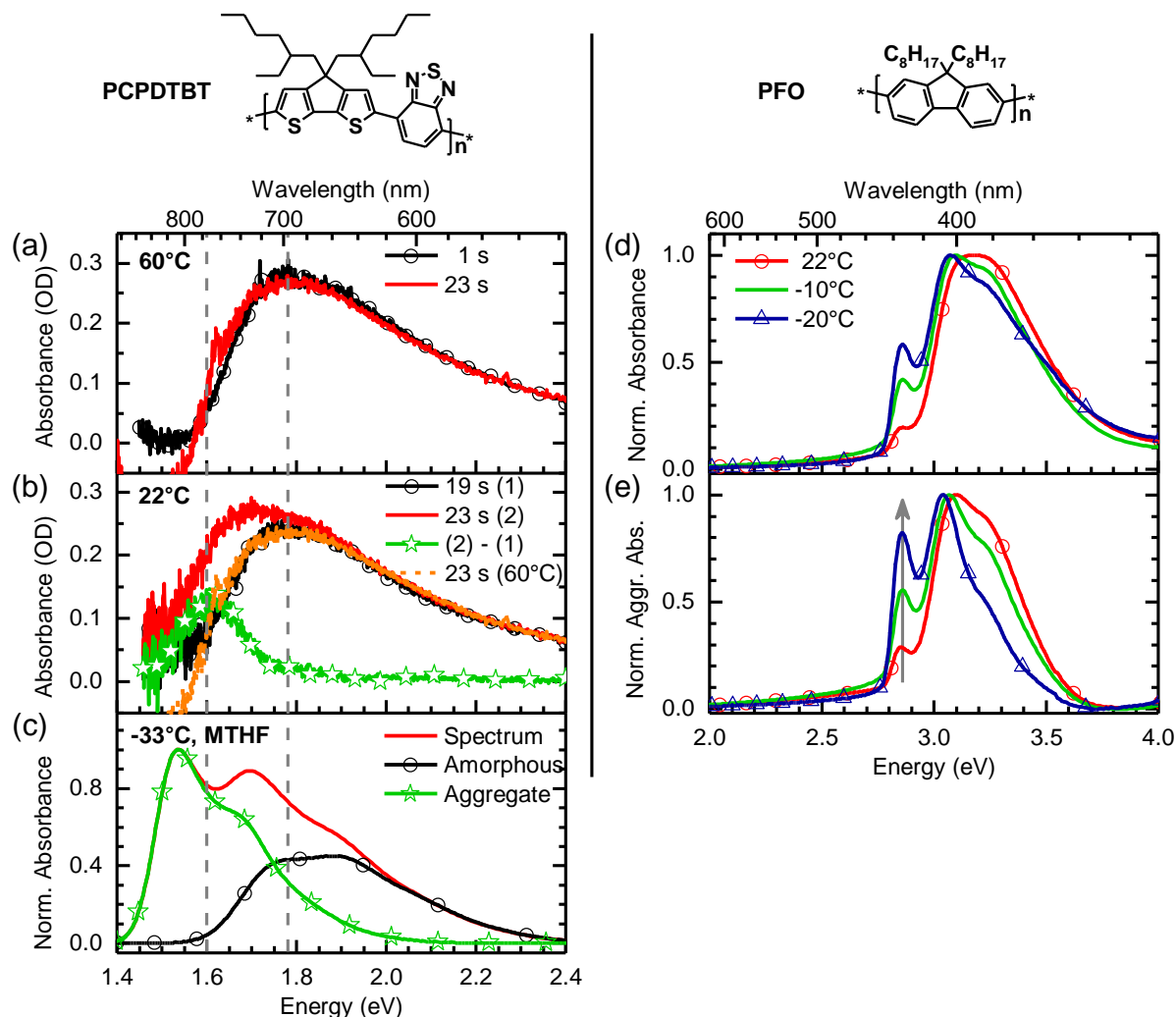
We extend our studies to the low-bandgap copolymer PCPDTBT and to the higher bandgap homopolymer PFO to illustrate the broader applicability of our approach, as well as to draw attention to the subtle variations that may occur from polymer to polymer. PCPDTBT and its derivatives are widely used in efficient organic solar cells.<sup>48-52</sup> In part, the good performance of these cells is a result of the high degree of (short-range) order that can be obtained in blends with PCBM. Scharsich et al. have demonstrated that PCPDTBT has its  $T_c$  around  $27^\circ\text{C}$  for a MTHF solution with a concentration  $c = 0.25 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ .<sup>72</sup> They used the same batch of polymer for their studies than we use here. Based on the results obtained with P3HT, we estimate

that a similar  $T_c$  applies for a CB solution with  $c = 10 \frac{g}{l}$ . Hence, for spin-coating we choose 60 °C as substrate temperature above  $T_c$  and 22 °C as deposition temperature below  $T_c$ .

When spin-coating a PCPDTBT solution in CB at 60 °C, i.e. above  $T_c$ , the absorption spectra taken at different times during spin-coating (Figure 4a) are broad, unstructured and centred around 1.78 eV, characteristic for disordered polymer chains. Moreover, they do not change shape during spin-coating, so that the normalized spectra of the initially liquid, just deposited film and of the final, dry film coincide. Comparison with Scharsich et al. shows that these spectra indicate an amorphous film with solely disordered chains. In contrast, when spin-coating a PCPDTBT solution in CB at 22 °C, i.e. below  $T_c$ , the absorption spectra taken at different times during spin-coating change such that a lower energy shoulder appears from about 20 s after deposition onward (Figure 4b). The difference between the initial and final spectrum is shown as green line in Figure 4b, with a peak apparently centred at 1.6 eV. This apparent peak position is due to the fact that the sensitivity range of the detector ends at about 1.5 eV (approximately 830 nm). Comparison with the data by Scharsich et al.<sup>72</sup>, shown for ease of reference in Figure 4c, indicates that the additional contribution in the red spectral range can be attributed to aggregated chains with a disordered mixed HJ-like character. Thus, the fact that for PCPDTBT  $T_c$  is above room temperature assists the formation of aggregates even for a highly disordered deposition method such as spin-coating, since aggregation is thermodynamically favoured below  $T_c$ .

In a similar way, the character of the  $\beta$ -phase aggregates in PFO changes as indicated by an increase in the ratio of the 0-0 to the 0-1 peak when lowering the substrate temperature. PFO has a  $T_c$  of  $245 \pm 15$  K ( $-27 \pm 15$  °C) for a solution of MTHF at a concentration of  $c = 0.25 \frac{g}{l}$ .<sup>45</sup> The broad distribution results from the polydispersity of the sample, with longer chains having a higher  $T_c$ .<sup>58</sup> Thus, the longest chains in a dilute solution begin to aggregate near -10 °C. As the absorption range of PFO exceeds the spectral range of our time-resolved setup, steady-state spectra were taken of the spin-cast films using a commercial UV-Vis spectrometer. Figure 4d shows the absorption spectra of PFO films spun from MTHF solution, with a concentration of  $c = 3 \frac{g}{l}$ , onto substrates held at 22 °C, -10 °C and -20 °C. The increase in the height of the peak at 2.86 eV is well evident. This peak is characteristic for the  $\beta$ -phase.<sup>41, 46, 53</sup> In order to assess whether this merely indicates a change in the amount of  $\beta$ -phase formed or whether this is also associated with a change in the character of the aggregates, we have separated the spectra into the contributions from the  $\beta$ -phase and from the disordered phase. For this, we measured an absorption spectrum for an amorphous film, obtained by spin-coating from toluene, normalized it to fit the high energy tail of the absorption bands in Figure 4d and subtracted it, as detailed in Figure S10 in the SI. The resulting aggregate spectra are normalized to the 0-1 peak and shown in Figure 4e. Upon spin-coating, near or below  $T_c$ , the relative intensity of the 0-0 peak increases while that of the 0-2 peak at 2.25 eV decreases. While the overall character still

resembles a weakly interacting H-aggregate, lowering the substrate temperature clearly increases the coupling along the chain.<sup>60, 67, 69, 73</sup>



**Figure 4:** Absorption spectra of a PCPDTBT solution in CB ( $c = 10 \frac{g}{l}$ ) that was deposited onto substrates held at different temperatures, i.e. (a) 60°C and (b) 22°C, for different times during the spin-coating process. The chemical structure of PCPDTBT is shown on the top left. In (b), the green line with stars denotes the difference between the spectra at 19 s and 23 s. For comparison, the suitably normalized spectrum at 23 s on the 60°C substrate is also shown. (c) Normalized absorption spectrum of a PCPDTBT solution in MTHF at -33°C, i.e. below  $T_c$  ( $c = 0.25 \frac{g}{l}$ ), along with its separation into contributions attributed to aggregated polymer chains and nonaggregated polymer chains, taken from ref.<sup>72</sup>. (d) Absorption spectra of films spin-cast of a PFO solution in MTHF ( $c = 3 \frac{g}{l}$ ) at different temperatures, i.e. 22°C, -10°C and -20°C. The chemical structure of PFO is shown on the top right (e) Aggregate absorption spectra in the  $\beta$ -phase of PFO films after spin-coating at different temperatures, extracted from the spectra in part d, and normalized to their maximum. The grey arrow is a guide to the eye.

#### 4. Conclusion

While polymer conformation and associated film morphology are often difficult to adjust in a systematic manner, they can be a decisive factor for the performance of organic semiconductor devices. In previous studies we have shown that many polymers undergo a coil-globule-like transition when cooling a solution below a certain critical temperature  $T_c$ .<sup>45</sup> This transition can be modelled by common theoretical approaches that, for example, predict an increase in  $T_c$  with molecular weight, or an increasing abruptness of the transition with high chain rigidity or lower polydispersity.<sup>74-75</sup> We demonstrate here that the critical temperature can be employed as a parameter in the solution-deposition process to control which type of aggregates form. This applies even to a rather dynamic deposition method such as spin-coating with a fast rotating substrate. Moreover, the rate of aggregate growth during the solidification process is thermally activated, with about 100 meV of the activation energy being associated with the solvent viscosity, yet a further 210 meV being required to increase the planarization of the chain segment.

Using P3HT and PCE11 as main examples, we have shown that choosing a substrate temperature near or below  $T_c$  results in aggregates with a higher ratio of the 0-0/0-1 absorption peak than when a substrate above  $T_c$  is used. Based on Spano et al., we interpret the higher peak ratio to indicate more electronic coupling along the chain and less inter-chain coupling.<sup>60, 67, 69</sup> Regarding the mechanism for this phenomenon, we consider that for substrates held at or below  $T_c$ , aggregates will form as soon as the deposited solution has adopted a temperature close to  $T_c$  within the first couple of seconds. At this stage, there is still some solvent present in the film that can facilitate the formation of planarized chromophores with good intra-chain coupling. We speculate that these may serve as nuclei during the eventual transformation process. In contrast, when spin-coating on substrates above  $T_c$ , such preformed aggregates may not be available in a similar manner. Our results are further corroborated and differentiated for the polymers PCPDTBT and PFO.

These initial exploratory insights hold significant potential for further developments. Transition temperatures near room temperature are not uncommon for today's efficient low-bandgap polymers, so that our approach may easily be adapted to more compounds. Furthermore, it implies that future synthetic work may need to consider tailoring  $T_c$  for specific applications, e.g. by modifying molecular weight, polydispersity or torsional rigidity. Finally, it will be interesting to explore to which extent our result may be transferrable to more steady deposition approaches such as the technologically relevant slot-die coating, or to the deposition of blends.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge support from the Hanns-Seidel-Stiftung through a stipend to MR by funds from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), support from the German Science Foundation (DFG) through the Research Training Group GRK 1640 “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems” and from the State of Bavaria through the Research Network “Solar Technologies go Hybrid”. We thank Ioan Botiz and Peter Strohriegel for fruitful discussions. Finally, we gratefully acknowledge support via the Marie Skłodowska-Curie Actions Innovative Training Networks ‘H2020-MSCA-ITN-2014 INFORM –675867’ that provided a unique platform for scientific discussions and student exchanges.

## Supporting Information

The supporting information contains: Temperature-dependent PL of P3HT (S1); In situ time-resolved absorption during spin-coating from a P3HT solution in CB at different substrate temperatures (S2); A table detailing the kinetics of P3HT aggregation (T1) and associated figures (S3); Absorption of P3HT films spun onto substrates held at different temperatures and associated analysis (S4); Comparison to P3HT spun from o-DCB solution (S5); Franck-Condon progressions of P3HT aggregates for all substrate temperatures (S6); Absorption of P3HT films taken fresh and after one day (S7); In situ time-resolved absorption spectra during spin-coating from a PCE11 solution in o-DCB at different substrate temperatures (S8); Absorption of a PCE11 spun onto substrates at 70 °C and 22 °C and associated analysis (S9); Absorption of a PFO spun onto substrates at 22 °C, -10 °C and -20 °C and associated analysis (S10).

## References

1. Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P., et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685-688.
2. Yan, H.; Chen, Z. H.; Zheng, Y.; Newman, C.; Quinn, J. R.; Dotz, F.; Kastler, M.; Facchetti, A. A High-Mobility Electron-Transporting Polymer for Printed Transistors. *Nature* **2009**, *457*, 679-686.
3. Sirringhaus, H.; Kawase, T.; Friend, R. H.; Shimoda, T.; Inbasekaran, M.; Wu, W.; Woo, E. P. High-Resolution Inkjet Printing of All-Polymer Transistor Circuits. *Science* **2000**, *290*, 2123-2126.
4. He, Z. C.; Zhong, C. M.; Su, S. J.; Xu, M.; Wu, H. B.; Cao, Y. Enhanced Power-Conversion Efficiency in Polymer Solar Cells Using an Inverted Device Structure. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 591-595.
5. Tremel, K.; Ludwigs, S. Morphology of P3HT in Thin Films in Relation to Optical and Electrical Properties. *Advanced Polymer Science* **2014**, *265*, 39-82.
6. Botiz, I.; Stingelin, N. Influence of Molecular Conformations and Microstructure on the Optoelectronic Properties of Conjugated Polymers. *Materials* **2014**, *7*, 2273-2300.
7. Treat, N. D.; Westacott, P.; Stingelin, N. The Power of Materials Science Tools for Gaining Insights into Organic Semiconductors. *Annual Review of Materials Research* **2015**, *45*, 459-490.
8. Silva, C.; Russell, D. M.; Dhoot, A. S.; Herz, L. M.; Daniel, C.; Greenham, N. C.; Arias, A. C.; Setayesh, S.; Mullen, K.; Friend, R. H. Exciton and Polaron Dynamics in a Step-Ladder Polymeric Semiconductor: The Influence of Interchain Order. *Journal of Physics - Condensed Matter* **2002**, *14*, 9803-9824.
9. Khan, A. L. T.; Sreearunothai, P.; Herz, L. M.; Banach, M. J.; Köhler, A. Morphology-Dependent Energy Transfer Within Polyfluorene Thin Films. *Physical Review B* **2004**, *69*, 085201.
10. Ma, W. L.; Yang, C. Y.; Gong, X.; Lee, K.; Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 1617-1622.
11. Hayer, A.; Khan, A. L. T.; Friend, R. H.; Köhler, A. Morphology Dependence of the Triplet Excited State Formation and Absorption in Polyfluorene. *Physical Review B* **2005**, *71*, 241302.
12. Li, G.; Zhu, R.; Yang, Y. Polymer Solar Cells. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 153-161.

13. Liu, X. L.; Hüttner, S.; Rong, Z. X.; Sommer, M.; Friend, R. H. Solvent Additive Control of Morphology and Crystallization in Semiconducting Polymer Blends. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 669-674.
14. Gruber, M.; Wagner, J.; Klein, K.; Hormann, U.; Opitz, A.; Stutzmann, M.; Brütting, W. Thermodynamic Efficiency Limit of Molecular Donor-Acceptor Solar Cells and its Application to Diindenoperylene/C60-Based Planar Heterojunction Devices. *Advanced Energy Materials* **2012**, *2*, 1100-1108.
15. Dang, M. T.; Hirsch, L.; Wantz, G.; Wuest, J. D. Controlling the Morphology and Performance of Bulk Heterojunctions in Solar Cells. Lessons Learned from the Benchmark Poly(3-hexylthiophene):[6,6]-Phenyl-C-61-butyric Acid Methyl Ester System. *Chemical Reviews* **2013**, *113*, 3734-3765.
16. Liu, Y. H.; Zhao, J. B.; Li, Z. K.; Mu, C.; Ma, W.; Hu, H. W.; Jiang, K.; Lin, H. R.; Ade, H.; Yan, H. Aggregation and Morphology Control Enables Multiple Cases of High-Efficiency Polymer Solar Cells. *Nature Communications* **2014**, *5*, 5293.
17. Scarongella, M.; Paraecattil, A. A.; Buchaca-Domingo, E.; Douglas, J. D.; Beaupre, S.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; Moser, J. E.; Leclerc, M.; Frechet, J. M. J., et al. The Influence of Microstructure on Charge Separation Dynamics in Organic Bulk Heterojunction Materials for Solar Cell Applications. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 6218-6230.
18. Scarongella, M.; De Jonghe-Risse, J.; Buchaca-Domingo, E.; Causa, M.; Fei, Z. P.; Heeney, M.; Moser, J. E.; Stingelin, N.; Banerji, N. A Close Look at Charge Generation in Polymer:Fullerene Blends with Microstructure Control. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 2908-2918.
19. Dou, F.; Buchaca-Domingo, E.; Sakowicz, M.; Rezasoltani, E.; McCarthy-Ward, T.; Heeney, M.; Zhang, X. P.; Stingelin, N.; Silva, C. The Effect of Phase Morphology on the Nature of Long-Lived Charges in Semiconductor Polymer:Fullerene Systems. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, *3*, 3722-3729.
20. Kline, R. J.; McGehee, M. D.; Kadnikova, E. N.; Liu, J. S.; Frechet, J. M. J. Controlling the Field-Effect Mobility of Regioregular Polythiophene by Changing the Molecular Weight. *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1519-1522.
21. Chang, J. F.; Sun, B. Q.; Breiby, D. W.; Nielsen, M. M.; Solling, T. I.; Giles, M.; McCulloch, I.; Sirringhaus, H. Enhanced Mobility of Poly(3-hexylthiophene) Transistors by Spin-Coating from High-Boiling-Point Solvents. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 4772-4776.
22. Pingel, P.; Zen, A.; Abellon, R. D.; Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D. A.; Neher, D. Temperature-Resolved Local and Macroscopic Charge Carrier Transport in Thin P3HT Layers. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 2286-2295.
23. An, T. K.; Kang, I.; Yun, H. J.; Cha, H.; Hwang, J.; Park, S.; Kim, J.; Kim, Y. J.; Chung, D. S.; Kwon, S. K., et al. Solvent Additive to Achieve Highly Ordered Nanostructural

- Semicrystalline DPP Copolymers: Toward a High Charge Carrier Mobility. *Advanced Materials* **2013**, 25, 7003-7009.
24. Kim, N.-K.; Jang, S.-Y.; Pace, G.; Caironi, M.; Park, W.-T.; Khim, D.; Kim, J.; Kim, D.-Y.; Noh, Y.-Y. High-Performance Organic Field-Effect Transistors with Directionally Aligned Conjugated Polymer Film Deposited from Pre-Aggregated Solution. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 8345-8353.
  25. Herrmann, D.; Niesar, S.; Scharsich, C.; Köhler, A.; Stutzmann, M.; Riedle, E. Role of Structural Order and Excess Energy on Ultrafast Free Charge Generation in Hybrid Polythiophene/Si Photovoltaics Probed in Real Time by Near-Infrared Broadband Transient Absorption. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 18220-18233.
  26. Roehling, J. D.; Arslan, I.; Moulé, A. J. Controlling Microstructure in Poly(3-hexylthiophene) Nanofibers. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, 22, 2498-2506.
  27. Chang, L. L.; Lademann, H. W. A.; Bonekamp, J. B.; Meerholz, K.; Moulé, A. J. Effect of Trace Solvent on the Morphology of P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2011**, 21, 1779-1787.
  28. Niles, E. T.; Roehling, J. D.; Yamagata, H.; Wise, A. J.; Spano, F. C.; Moulé, A. J.; Grey, J. K. J-Aggregate Behavior in Poly-3-hexylthiophene Nanofibers. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2012**, 3, 259-263.
  29. Zhao, K.; Yu, X. H.; Li, R. P.; Amassian, A.; Han, Y. C. Solvent-Dependent Self-Assembly and Ordering in Slow-Drying Drop-Cast Conjugated Polymer Films. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3, 9842-9848.
  30. Zhao, K.; Khan, H. U.; Li, R. P.; Su, Y. S.; Amassian, A. Entanglement of Conjugated Polymer Chains Influences Molecular Self-Assembly and Carrier Transport. *Advanced Functional Materials* **2013**, 23, 6024-6035.
  31. Hu, H. L.; Zhao, K.; Fernandes, N.; Boufflet, P.; Bannock, J. H.; Yu, L. Y.; de Mello, J. C.; Stingelin, N.; Heeney, M.; Giannelis, E. P., et al. Entanglements in Marginal Solutions: a Means of Tuning Pre-Aggregation of Conjugated Polymers with Positive Implications for Charge Transport. *Journal of Materials Chemistry C* **2015**, 3, 7394-7404.
  32. Kleinhenz, N.; Persson, N.; Xue, Z. Z.; Chu, P. H.; Wang, G.; Yuan, Z. B.; McBride, M. A.; Choi, D.; Grover, M. A.; Reichmanis, E. Ordering of Poly(3-hexylthiophene) in Solutions and Films: Effects of Fiber Length and Grain Boundaries on Anisotropy and Mobility. *Chemistry of Materials* **2016**, 28, 3905-3913.
  33. Choi, D.; Chang, M.; Reichmanis, E. Controlled Assembly of Poly(3-hexylthiophene): Managing the Disorder to Order Transition on the Nano- Through Meso-Scales. *Advanced Functional Materials* **2015**, 25, 920-927.



34. Aiyar, A. R.; Hong, J. I.; Nambiar, R.; Collard, D. M.; Reichmanis, E. Tunable Crystallinity in Regioregular Poly(3-Hexylthiophene) Thin Films and Its Impact on Field Effect Mobility. *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2652-2659.
35. Gao, Y. Q.; Martin, T. P.; Niles, E. T.; Wise, A. J.; Thomas, A. K.; Grey, J. K. Understanding Morphology-Dependent Polymer Aggregation Properties and Photocurrent Generation in Polythiophene/Fullerene Solar Cells of Variable Compositions. *Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 15121-15128.
36. Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. Control of Aggregate Formation in Poly(3-hexylthiophene) by Solvent, Molecular Weight, and Synthetic Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 442-453.
37. Na, J. Y.; Kang, B.; Sin, D. H.; Cho, K.; Park, Y. D. Understanding Solidification of Polythiophene Thin Films during Spin-Coating: Effects of Spin-Coating Time and Processing Additives. *Scientific Reports* **2015**, *5*, 13288.
38. Peet, J.; Cho, N. S.; Lee, S. K.; Bazan, G. C. Transition from Solution to the Solid State in Polymer Solar Cells Cast from Mixed Solvents. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8655-8659.
39. Lee, J. K.; Ma, W. L.; Brabec, C. J.; Yuen, J.; Moon, J. S.; Kim, J. Y.; Lee, K.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Processing additives for improved efficiency from bulk heterojunction solar cells. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3619-3623.
40. Peet, J.; Kim, J. Y.; Coates, N. E.; Ma, W. L.; Moses, D.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Efficiency Enhancement in Low-Bandgap Polymer Solar Cells by Processing with Alkane Dithiols. *Nature Materials* **2007**, *6*, 497-500.
41. Peet, J.; Brouwer, E.; Xu, Y.; Bazan, G. C. Controlled  $\beta$ -Phase Formation in Poly(9,9-di-n-octylfluorene) by Processing with Alkyl Additives. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 1882-1885.
42. Arca, F.; Loch, M.; Lugli, P. Enhancing Efficiency of Organic Bulkheterojunction Solar Cells by Using 1,8-Diiodooctane as Processing Additive. *Ieee Journal of Photovoltaics* **2014**, *4*, 1560-1565.
43. Clarke, T. M.; Peet, J.; Lungenschmied, C.; Drolet, N.; Lu, X. H.; Ocko, B. M.; Mozer, A. J.; Loi, M. A. The Role of Emissive Charge Transfer States in Two Polymer-Fullerene Organic Photovoltaic Blends: Tuning Charge Photogeneration Through the Use of Processing Additives. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 12583-12593.
44. Reichenberger, M.; Baderschneider, S.; Kroh, D.; Grauf, S.; Köhler, J.; Hildner, R.; Köhler, A. Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2016**, *49*, 6420-6430.

45. Panzer, F.; Bäessler, H.; Köhler, A. Temperature Induced Order-Disorder Transition in Solutions of Conjugated Polymers Probed by Optical Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2017**, *8*, 114-125.
46. Perevedentsev, A.; Stavrinou, P. N.; Smith, P.; Bradley, D. D. C. Solution-Crystallization and Related Phenomena in 9,9-Dialkyl-Fluorene Polymers. II. Influence of Side-Chain Structure. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 1492-1506.
47. Perevedentsev, A.; Stavrinou, P. N.; Bradley, D. D. C.; Smith, P. Solution-Crystallization and Related Phenomena in 9,9-Dialkyl-Fluorene Polymers. I. Crystalline Polymer-Solvent Compound Formation for Poly(9,9-dioctylfluorene). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 1481-1491.
48. Yang, Y.; Mielczarek, K.; Zakhidov, A.; Hu, W. Efficient Low Bandgap Polymer Solar Cell with Ordered Heterojunction Defined by Nanoimprint Lithography. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 19282-19287.
49. Kesters, J.; Verstappen, P.; Raymakers, J.; Vanormelingen, W.; Drijkoningen, J.; D'Haen, J.; Manca, J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D.; Maes, W. Enhanced Organic Solar Cell Stability by Polymer (PCPDTBT) Side Chain Functionalization. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 1332-1341.
50. Albrecht, S.; Janietz, S.; Schindler, W.; Frisch, J.; Kurpiers, J.; Kniepert, J.; Inal, S.; Pingel, P.; Fostiropoulos, K.; Koch, N., et al. Fluorinated Copolymer PCPDTBT with Enhanced Open-Circuit Voltage and Reduced Recombination for Highly Efficient Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 14932-14944.
51. Fischer, F. S. U.; Trefz, D.; Back, J.; Kayunkid, N.; Tornow, B.; Albrecht, S.; Yager, K. G.; Singh, G.; Karim, A.; Neher, D., et al. Highly Crystalline Films of PCPDTBT with Branched Side Chains by Solvent Vapor Crystallization: Influence on Opto-Electronic Properties. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 1223-1228.
52. Albrecht, S.; Schafer, S.; Lange, I.; Yilmaz, S.; Dumsch, I.; Allard, S.; Scherf, U.; Hertwig, A.; Neher, D. Light Management in PCPDTBT:PC<sub>70</sub>BM solar cells: A Comparison of Standard and Inverted Device Structures. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 615-622.
53. Perevedentsev, A.; Chander, N.; Kim, J. S.; Bradley, D. D. C. Spectroscopic Properties of Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films Possessing Varied Fractions of  $\pi$ -Phase Chain Segments: Enhanced Photoluminescence Efficiency via Conformation Structuring. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2016**, *54*, 1995-2006.
54. Kleinschmidt, A. T.; Root, S. E.; Lipomi, D. J. Poly(3-hexylthiophene) (P3HT): Fruit Fly or Outlier in Organic Solar Cell Research? *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5*, 11396-11400.

55. Heffner, G. W.; Pearson, D. S. Molecular Characterization of Poly(3-Hexylthiophene). *Macromolecules* **1991**, *24*, 6295-6299.
56. Grauf, S. *Einfluss der Prozessiertemperatur auf die Dünnschichtmorphologie konjugierter Polymere*. Bachelor's Thesis **2015**, University of Bayreuth.
57. Abdelsamie, M.; Zhao, K.; Niazi, M. R.; Chou, K. W.; Amassian, A. In Situ UV-Visible Absorption During Spin-Coating of Organic Semiconductors: A New Probe for Organic Electronics and Photovoltaics. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 3373-3381.
58. Panzer, F.; Bäessler, H.; Lohwasser, R.; Thelakkat, M.; Köhler, A. The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order-Disorder Transition in Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2742-2747.
59. Berson, S.; De Bettignies, R.; Bailly, S.; Guillerez, S. Poly (3-hexylthiophene) Fibers for Photovoltaic Applications. *Advanced Functional Materials* **2007**, *17*, 1377-1384.
60. Clark, J.; Chang, J. F.; Spano, F. C.; Friend, R. H.; Silva, C. Determining Exciton Bandwidth and Film Microstructure in Polythiophene Films Using Linear Absorption Spectroscopy. *Applied Physics Letters* **2009**, *94*, 163306.
61. Yonkoski, R. K.; Soane, D. S. Model for Spin Coating in Microelectronic Applications. *Journal of Applied Physics* **1992**, *72*, 725-740.
62. Askeland, D. R.; Fulay, P. P.; Wright, W. J. *The Science And Engineering of Materials*. Wadsworth Publishing Co Inc.: Belmont, **2010**.
63. Srirachat, W.; Wannachod, T.; Pancharoen, U.; Kheawhom, S. Effect of Polarity and Temperature on the Binary Interaction Between D2EHPA Extractant and Organic Solvents (Kerosene, n-Heptane, Chlorobenzene and 1-Octanol): Experimental and Thermodynamics. *Fluid Phase Equilibria* **2017**, *434*, 117-129.
64. Köhler, A.; Hoffmann, S. T.; Bäessler, H. An Order-Disorder Transition in the Conjugated Polymer MEH-PPV. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 11594-11601.
65. De Leener, C.; Hennebicq, E.; Sancho-Garcia, J. C.; Beljonne, D. Modeling the Dynamics of Chromophores in Conjugated Polymers: The Case of Poly (2-methoxy-5-(2'-ethylhexyl)oxy 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV). *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 1311-1322.
66. Hellmann, C.; Treat, N. D.; Scaccabarozzi, A. D.; Hollis, J. R.; Fleischli, F. D.; Bannock, J. H.; de Mello, J.; Michels, J. J.; Kim, J. S.; Stingelin, N. Solution Processing of Polymer Semiconductor:Insulator Blends - Tailored Optical Properties Through Liquid-Liquid Phase Separation Control. *Journal of Polymer Science Part B - Polymer Physics* **2015**, *53*, 304-310.

67. Spano, F. C. Modeling Disorder in Polymer Aggregates: The Optical Spectroscopy of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Thin Films. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *122*, 234701.
68. Spano, F. C. Absorption in Regio-Regular Poly(3-hexyl)thiophene Thin Films: Fermi Resonances, Interband Coupling and Disorder. *Chemical Physics* **2006**, *325*, 22-35.
69. Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*, 429-439.
70. Panzer, F.; Sommer, M.; Bassler, H.; Thelakkat, M.; Kohler, A. Spectroscopic Signature of Two Distinct H-Aggregate Species in Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2015**, *48*, 1543-1553.
71. Reichenberger, M.; Love, J. A.; Rudnick, A.; Bagnich, S.; Panzer, F.; Stradomska, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T. Q.; Köhler, A. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074904.
72. Scharsich, C.; Fischer, F. S. U.; Wilma, K.; Hildner, R.; Ludwigs, S.; Köhler, A. Revealing Structure Formation in PCPDTBT by Optical Spectroscopy. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2015**, *53*, 1416-1430.
73. Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477-500.
74. Kolinski, A.; Skolnick, J.; Yaris, R. The Collapse Transition of Semiflexible Polymers - a Monte-Carlo Simulation of a Model System. *Journal of Chemical Physics* **1986**, *85*, 3585-3597.
75. Sanchez, I. C. Phase-Transition Behavior of the Isolated Polymer-Chain. *Macromolecules* **1979**, *12*, 980-988.

## Supporting Information

to

### Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition

Markus Reichenberger<sup>1</sup>, Daniel Kroh<sup>1</sup>, Giovanni M. M. Matrone<sup>2</sup>, Konstantin Schötz<sup>1</sup>,  
Stephan Pröller<sup>3</sup>, Oliver Filonik<sup>3</sup>, Margret E. Thordardottir<sup>3</sup>, Eva M. Herzig<sup>3</sup>,  
Heinz Bässler<sup>4</sup>, Natalie Stingelin<sup>2,5</sup> and Anna Köhler<sup>1,4,\*</sup>

<sup>1</sup> *Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

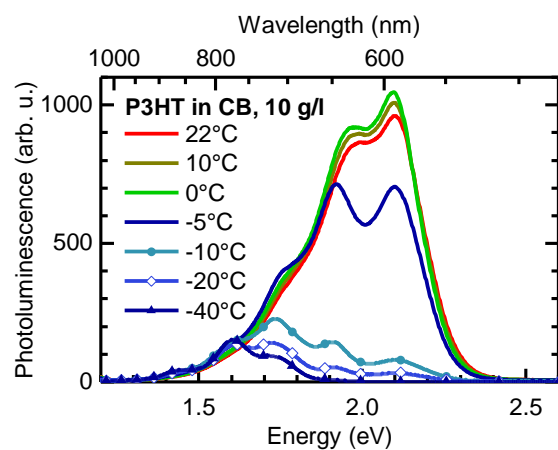
<sup>2</sup> *Department of Materials and Center for Plastic Electronics, Imperial College London,  
London SW7 2AZ (United Kingdom)*

<sup>3</sup> *Herzig Group, MSE, Technische Universität München, 85748 Garching (Germany)*

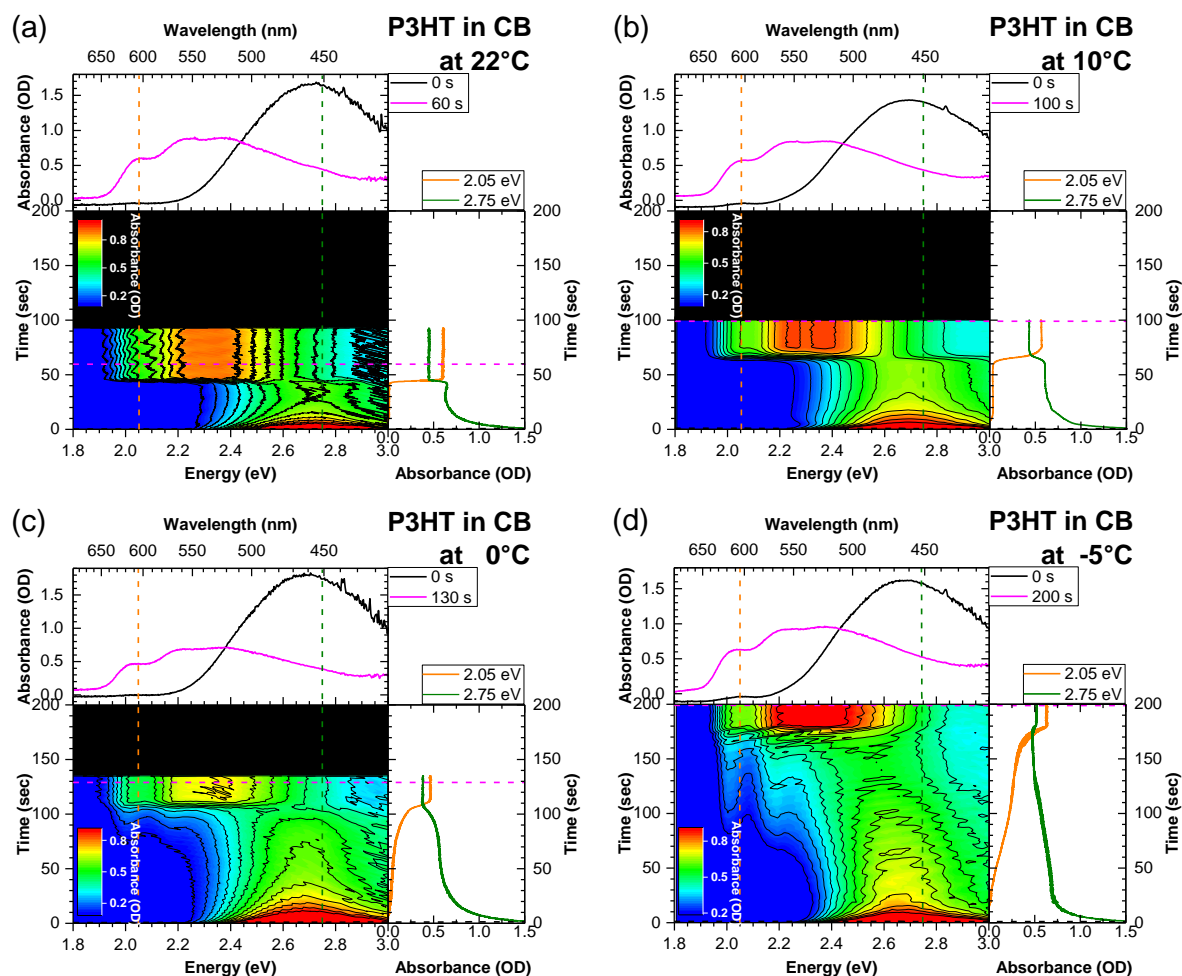
<sup>4</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440  
Bayreuth (Germany)*

<sup>5</sup> *School of Materials Science & Engineering and School of Chemical & Biomolecular  
Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta Georgia 30332 (United States)*

*\*Corresponding Author: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de)*



**Figure S1:** Photoluminescence spectra of a P3HT solution in chlorobenzene (CB, concentration  $c = 10 \frac{\text{g}}{\text{l}}$ ), taken at different temperatures upon cooling the solution.

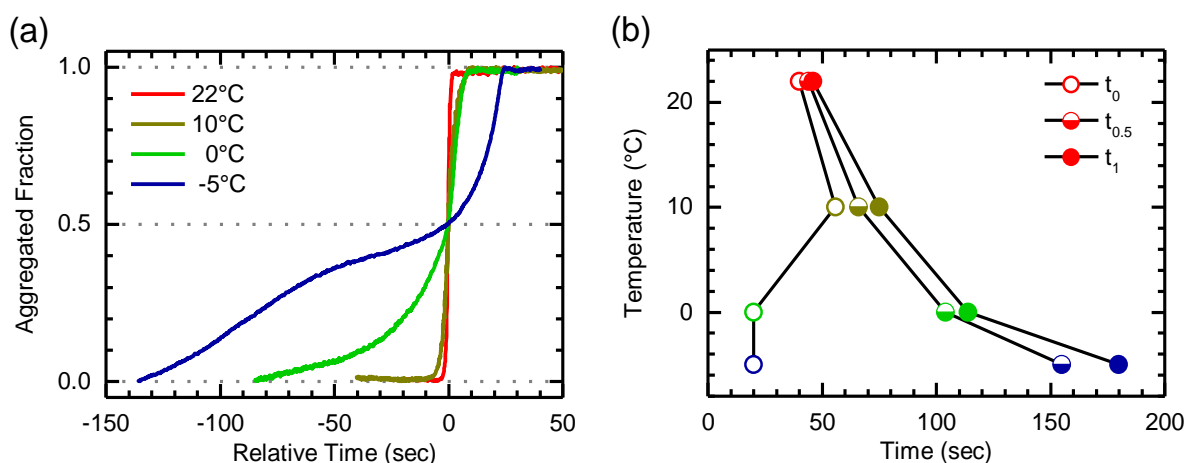


**Figure S2:** In situ time-resolved absorption spectra during spin-coating from a P3HT solution in CB at different substrate temperatures, i.e. (a) 22°C, (b) 10°C, (c) 0°C and (d) -5°C. The spin-coating time is shown as abscissae, while the photon energy (wavelength) is shown as ordinate below (on top). The optical density (OD) is indicated by the colour from blue ( $OD \leq 0.1$ ) to red ( $OD \geq 0.9$ ). For ease of comparison the time scale in each picture is set from 0's to 200's. The time range not measured is shown in black.

# Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition

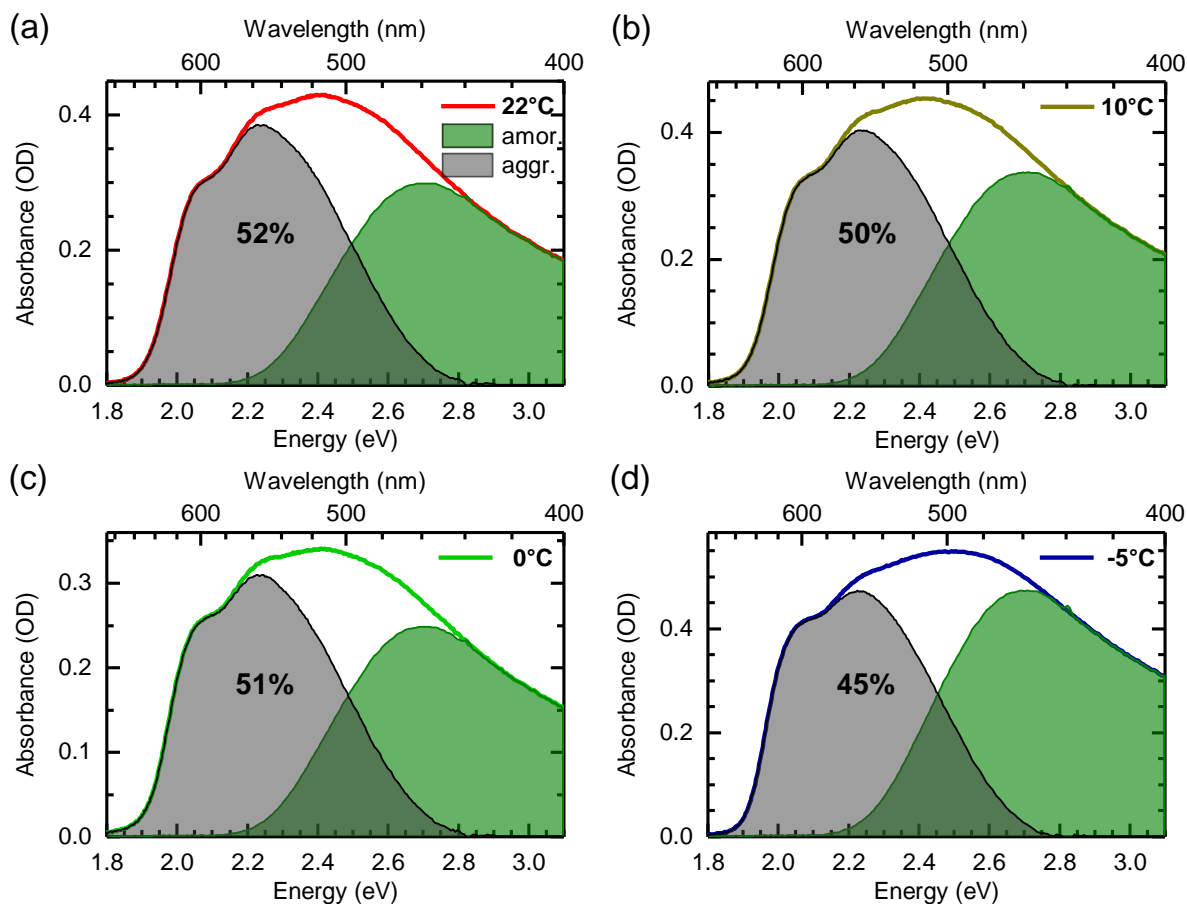
Properties of aggregate formation	22°C	10°C	0°C	-5°C	DCB
Onset time $t_0$	40 s	56 s	20 s	20 s	162 s
Time $t_{0.5}$ to 50% of aggregates	44 s	66 s	104 s	155 s	172 s
Time to 100% of aggregates	46 s	75 s	114 s	180 s	191 s
Rate of transformation $1/t_{0.5}$	$0.023 \frac{1}{s}$	$0.015 \frac{1}{s}$	$0.010 \frac{1}{s}$	$0.007 \frac{1}{s}$	$0.006 \frac{1}{s}$

**Table T1:** Various parameters characterizing the aggregate formation during spin-coating a P3HT solution in CB at different substrate temperatures and in o-DCB at 22°C.

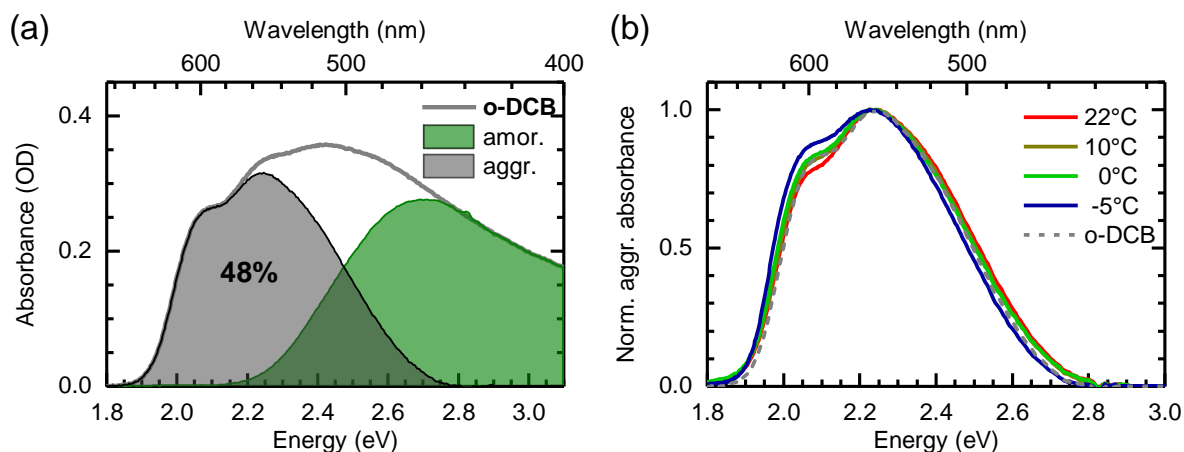


**Figure S3:** (a) The normalized fraction of P3HT aggregates versus time, all curve shifted in time so that they coincide at  $t_{0.5}$ . (b) The time-temperature-transformation (TTT) curve, i.e. the amount of time elapsed since the start of spin-coating until the onset of aggregation ( $t_0$ , unfilled symbols), until 50% of the total number of aggregates ( $t_{0.5}$ , half filled symbols) and until 100% of the aggregates ( $t_1$ , filled symbols) have formed as a function of temperature.

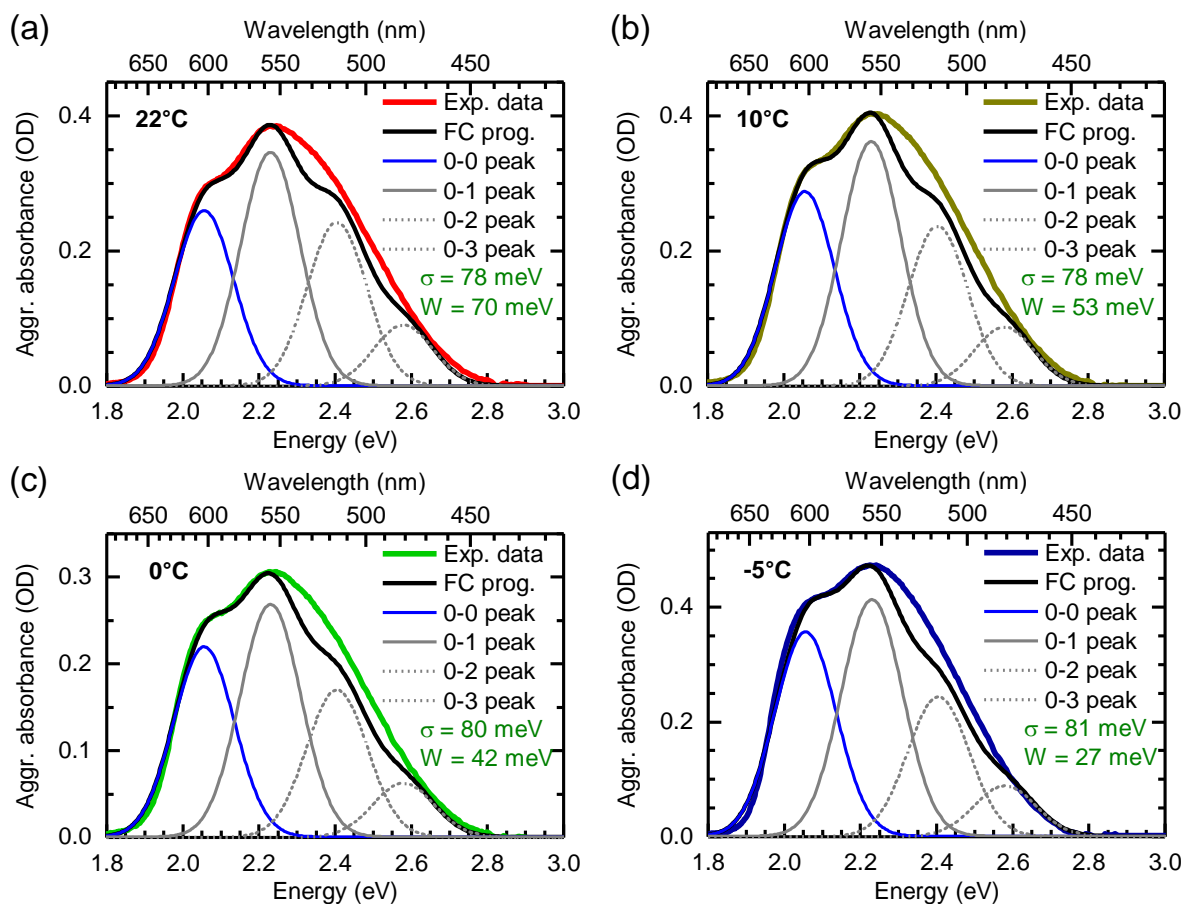




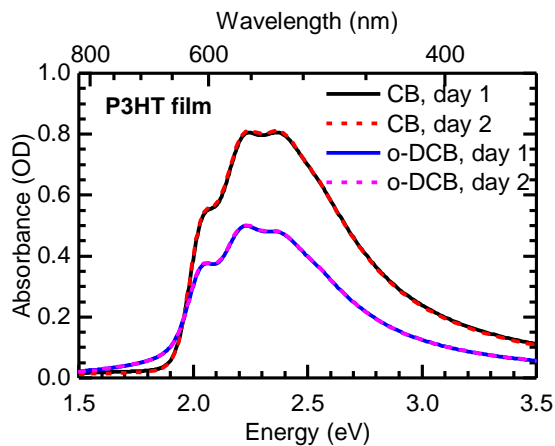
**Figure S4:** Absorption spectra of P3HT films after spin-coating from a CB solution at different substrate temperatures, i.e. at (a) 22°C, (b) 10°C, (c) 0°C and (d) -5°C, taken in an integrating sphere (thick coloured lines). The spectra are separated into contributions attributed to aggregated polymer chains (black filled lines; including the values for the fraction of absorption from aggregated chains) and nonaggregated polymer chains (green filled lines).



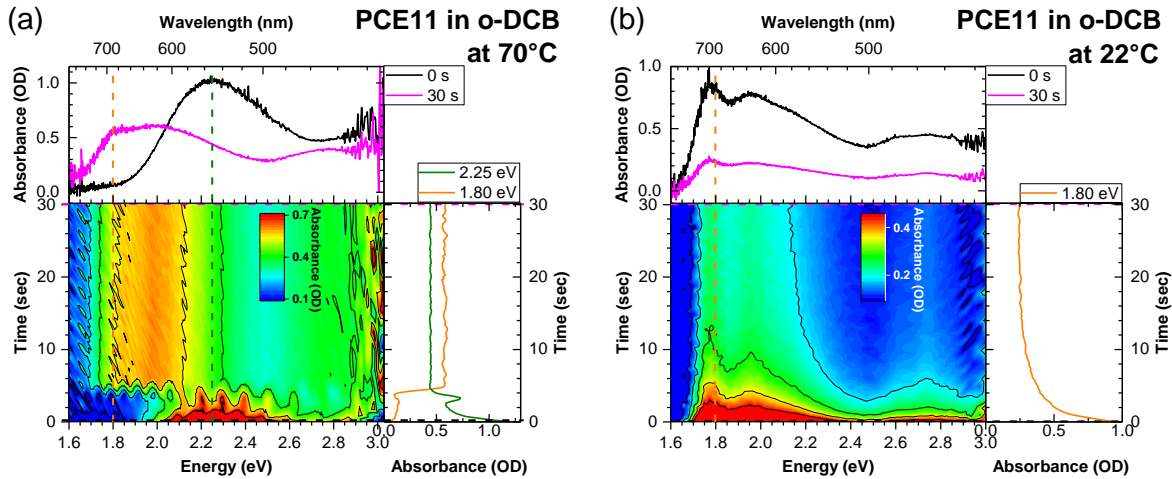
**Figure S5:** (a) Absorption spectrum of a P3HT film after spin-coating from an o-DCB solution at 22°C, taken in an integrating sphere (thick grey line). The spectrum is separated into contributions attributed to aggregated polymer chains (black filled line; including the value for the fraction of absorption from aggregated chains) and nonaggregated polymer chains (green filled line). (b) Aggregate absorption spectra of P3HT films after spin-coating from CB solution at different temperatures, i.e. at 22°C, 10°C, 0°C and -5°C, and from o-DCB solution at 22°C, normalized to their maximum.



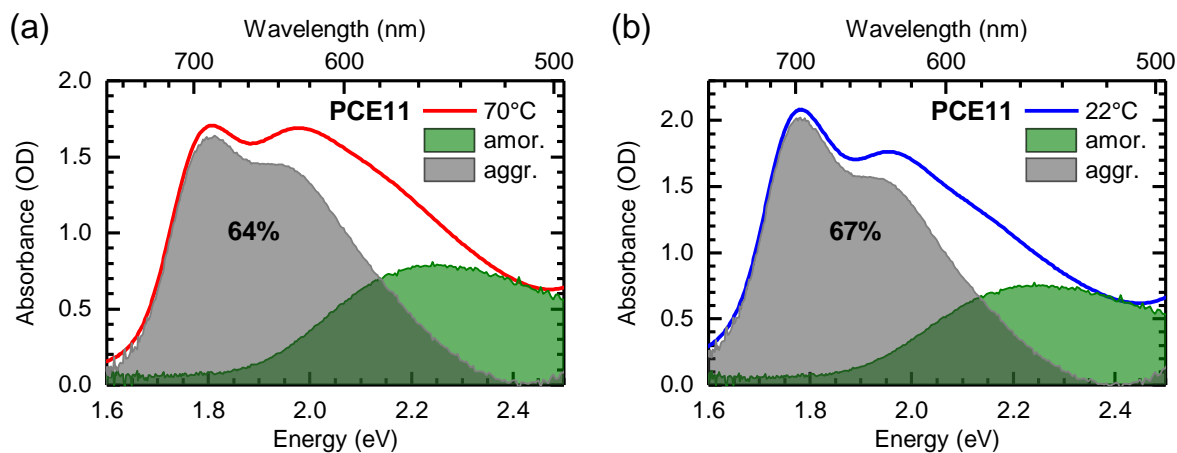
**Figure S6:** Franck-Condon progressions (black lines) approximating the aggregate absorption spectra (thick coloured lines) of P3HT films spun from a CB solution at different substrate temperatures, i.e. at (a) 22°C, (b) 10°C, (c) 0°C and (d) -5°C. The blue Gaussian curve, centred around 2.05 eV, indicates the 0-0 mode, which is suppressed by an interaction parameter that corresponds to the free exciton bandwidth  $W$ . The solid grey Gaussian curve is the 0-1 transition for the effective mode of 175 meV. The dotted grey Gaussian curves are the corresponding vibronic overtones, i.e. the 0-2 and 0-3 transition. The Huang-Rhys parameter is assumed as  $S = 1$ . The values for the disorder parameter  $\sigma$ , i.e. the variance of the Gaussian lines, and  $W$  are shown in parts a-d. The small deviations between the experimental data and the simulated Franck-Condon progression above 2.3 eV are due to the method used to extract the aggregate absorption spectra.



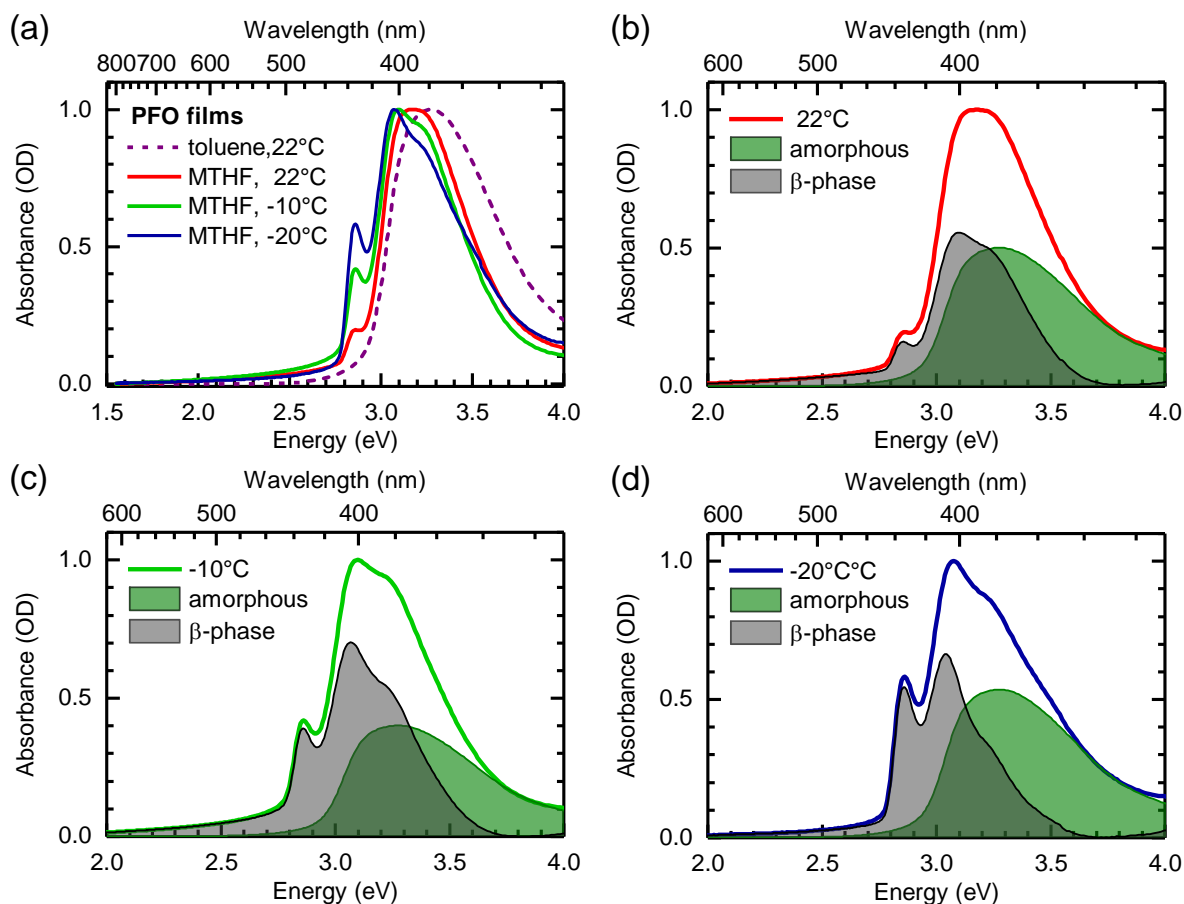
**Figure S7:** Absorption spectra of P3HT films taken directly after spin-coating from CB and o-DCB solution at 22°C (solid lines) and taken one day later (dashed lines).



**Figure S8:** In situ time-resolved absorption spectra during spin-coating of a PCE11 solution (o-DCB,  $c = 5 \frac{g}{l}$ ) at different substrate temperatures, i.e. above  $T_c$  at (a) about 70°C and below  $T_c$  at (b) about 22°C. The spin-coating time is shown as abscissae, while the photon energy (wavelength) is shown as ordinate below (on top). The optical density (OD) is indicated by the colour from blue (low OD) to red (high OD). The top panel shows the absorption spectra at 0 s and at 30 s, and the right panel shows the time evolution of the absorption at 1.80 eV, where only aggregates absorb, and at 2.25 eV, where only disordered chains absorb.

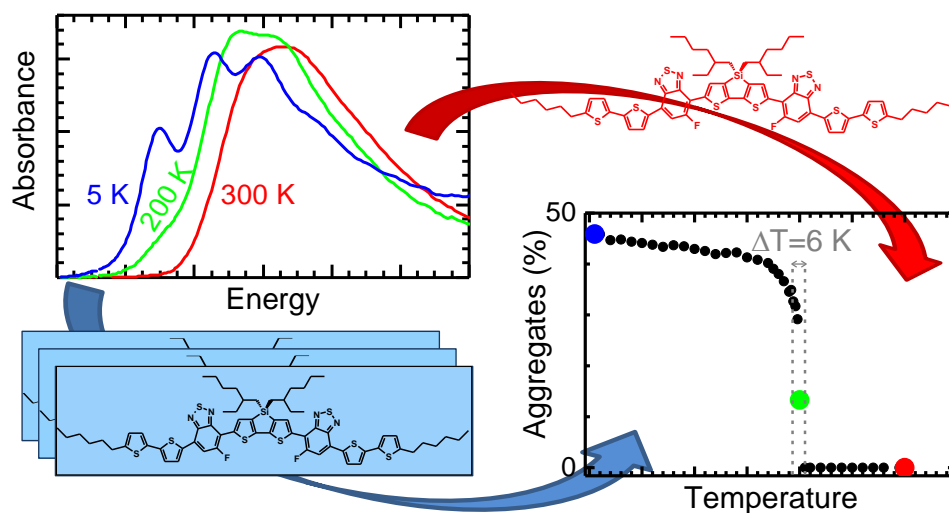


**Figure S9:** Absorption spectra of a PCE11 film after spin-coating of a solution in o-DCB at (a) 70°C and (b) 22°C substrate temperature. The spectra are separated into contributions attributed to aggregated polymer chains (black filled line; including the values for the fraction of absorption from aggregated chains) and nonaggregated polymer chains (green filled line). For this, we normalized the absorption spectrum of the nonaggregated chains – obtained right at the beginning of the spin-coating process at 70°C – such as to match the high energy tail of the film spectrum. The difference between film spectrum and the disordered chain spectrum is assigned to the absorption from the aggregates.



**Figure S10:** (a) Absorption spectra of films spin-cast of a PFO solution in MTHF,  $c = 3 \frac{g}{l}$ , at 22°C, -10°C and -20°C and of a PFO solution in toluene,  $c = 20 \frac{g}{l}$ , at 22°C. The spectra of the films spin-cast from MTHF are separated into contributions attributed to the  $\beta$ -phase (black filled line) and the amorphous phase (green filled line).

### 4.3. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



Markus Reichenberger, John A. Love, Alexander Rudnick, Sergey Bagnich, Fabian Panzer,  
Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen und Anna Köhler

Veröffentlicht in

*The Journal of Chemical Physics*

(DOI: 10.1063/1.4941700)

Abgedruckt von J. Chem. Phys. **2016**, 144, 074904

mit der Genehmigung von AIP Publishing





# The effect of intermolecular interaction on excited states in p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Markus Reichenberger,<sup>1,2</sup> John A. Love,<sup>3</sup> Alexander Rudnick,<sup>1,2</sup> Sergey Bagnich,<sup>1</sup> Fabian Panzer,<sup>1,2,4</sup> Anna Stradomska,<sup>5</sup> Guillermo C. Bazan,<sup>3</sup> Thuc-Quyen Nguyen,<sup>3</sup> and Anna Köhler<sup>1,2,a)</sup>

<sup>1</sup>Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>2</sup>Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>3</sup>Departments of Chemistry and Biochemistry and Materials, Center for Polymers and Organic Solids, University of California, Santa Barbara, California 93106, USA

<sup>4</sup>Department of Functional Materials, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth, Germany

<sup>5</sup>School of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ, United Kingdom

(Received 26 November 2015; accepted 28 January 2016; published online 18 February 2016)

Using optical spectroscopy in solution and thin film, and supported by quantum chemical calculations, we investigated the aggregation process of the donor-acceptor type molecule p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. We demonstrate that cooling a solution induces a disorder-order phase transition that proceeds in three stages analogous to the steps observed in semi-rigid conjugated polymers. By analyzing the spectra, we are able to identify the spectral signature of monomer and aggregate in absorption and emission. From this we find that in films, the fraction of aggregates is near 100% which is in contrast to films made from semi-rigid conjugated polymers. © 2016 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4941700>]

## INTRODUCTION

During the last two decades, organic bulk heterojunction (BHJ) solar cells have mostly been made using a conjugated polymer as electron donor and a fullerene derivative as electron acceptor material, as these components are well soluble, blend well, and form smooth films with suitable morphologies.<sup>1</sup> In the last few years, highly efficient organic BHJ solar cells have also been prepared which use soluble small molecules as the semiconducting donor component.<sup>2–9</sup> Power conversion efficiencies exceeding 10% have even been reported when soluble small molecules are used in ternary blends.<sup>10</sup> Soluble small molecules are well-defined in terms of their molecular weight. Compared to conjugated polymers, they can be prepared, characterized, and purified easily with a low batch-to-batch variation, which is of advantage for large-scale industrial applications.

A molecular donor that has proven to be particularly suitable for efficient solar cell applications is 7,7'-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole] (p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) (Figure 1(a)).<sup>11</sup> The performance of BHJ solar cells made with p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> as donor, however, depends strongly on the film processing conditions. Love *et al.* demonstrated that different processing methods, such as thermal annealing or using diiodooctane as solvent-additive can strikingly improve the power conversion efficiency of the solar cell.<sup>8</sup> Using electron microscopy and X-ray measurements, they could show that the high power conversion efficiencies were associated with an existing

network of crystalline grains, where high  $\pi$ - $\pi^*$  overlap ensures good charge transport between adjacent molecules. The  $\pi$ -stacking, however, also manifested itself in the absorption spectra of the BHJ films. In highly efficient solar cells made with a fullerene-derivative as acceptor, the absorption spectra showed a prominent 0-0 peak of the p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, whereas this peak is reduced in less efficient cells. This is also the case when the fullerene is replaced by a perylene diimide as acceptor.<sup>12</sup> While electron microscopy and X-ray measurements are expensive and time-consuming techniques, absorption measurements do not require much time and are widely available in laboratories for sample characterization. Moreover, absorption and photoluminescence measurements are also sensitive to short-range order and interactions, which is relevant for the process of exciton dissociation, while many structural techniques are more suitable for long-range order that controls transport properties.

A prerequisite to using optical spectroscopy for sample analysis is that the absorption and emission spectra pertaining to aggregated p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> are identified clearly and that they are sufficiently distinct from the spectra of the non-interacting molecules. A clear identification requires in particular a spectral deconvolution of monomer and aggregate spectra. To this end, we have investigated the absorption and emission spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in dilute solution, more concentrated solution and in the thin film as a function of temperature. We identify the spectra pertaining to non-interacting molecules ("monomers") and those pertaining to ordered, interacting molecules ("aggregates"). The disorder-order transition that we observe upon cooling occurs in three stages, in the same way as for semi-crystalline conjugated polymers. However, owing to the monodispersity of the small molecule sample, the transition is very sharp, in contrast to that observed in polydisperse semi-crystalline

<sup>a)</sup>Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de). Telephone: +49-921-55-2600. Fax: +49-921-55-2521.

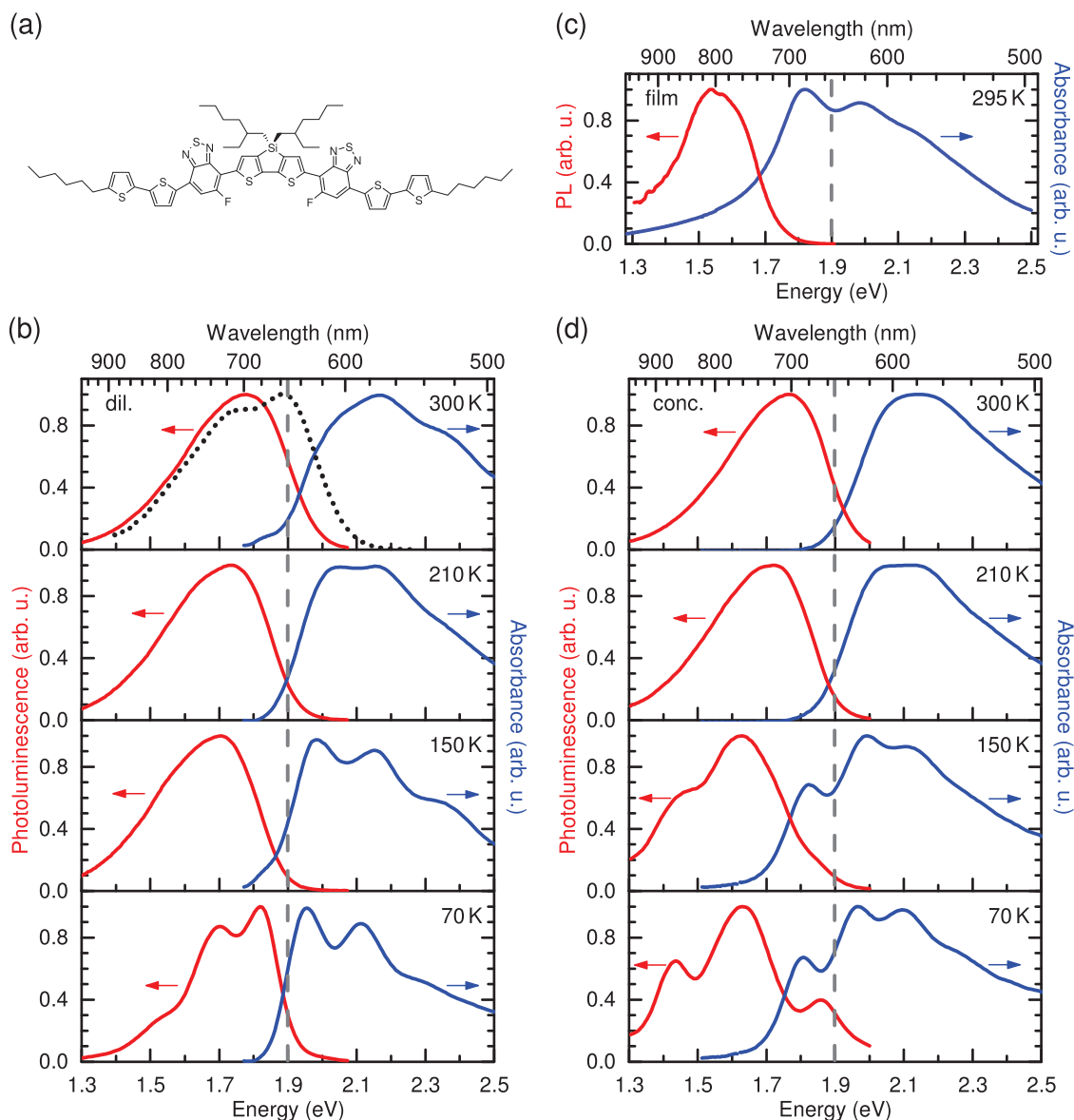


FIG. 1. (a) Chemical structure of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, along with photoluminescence and absorption spectra (b) taken in a  $4.1 \times 10^{-5}$  M MTHF solution (“dil.”) at four different temperatures (at 300 K, the emission taken in hexane solution is also indicated (dotted black line)), (c) taken from a thin film, spun-cast from a MTHF solution, at room temperature, and (d) taken in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution (“conc.”) at four different temperatures. The vertical grey lines at 1.9 eV are a guide for the eye.

polymer samples. Moreover, p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> films can be prepared to contain essentially only aggregates, in contrast to thin films made from semi-crystalline polymers that contain typically only up to 60% of aggregated phase.<sup>13,14</sup>

## EXPERIMENTAL METHODS

### Sample preparation

7,7'-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole], p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, was prepared as reported in Ref. 11. For spectroscopic studies, solutions in 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) were prepared at two concentrations, that is,  $4.1 \times 10^{-5}$  M (“dilute

solution,” 0.05 g/l) and  $1.6 \times 10^{-4}$  M (“more concentrated solution,” 0.2 g/l), by stirring overnight at about 50 °C and 500 rpm, to ensure that all of the materials were completely dissolved. Solutions for spin-casting thin films were made at a concentration of  $6.6 \times 10^{-3}$  M (8 g/l). To prepare solutions in ethanol and hexane, both at  $1.0 \times 10^{-4}$  M (0.12 g/l) and  $4.1 \times 10^{-5}$  M (0.05 g/l), we first dissolved the p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in a very small amount of MTHF before adding ethanol or hexane. The amount of MTHF was about 1% of the total final solution. These solutions were always measured immediately after preparation, where all the material seemed to be dissolved and the solution was clear. Over time, e.g., after 1 h, solids precipitated out of the ethanol and hexane solution. For measurements, solutions were filled into a 1 mm fused silica cuvette or films were prepared on Spectrosil B quartz substrates by spin-coating out of a 80 °C hot solution at 800 rpm for 60 s.

## Absorption and photoluminescence measurements

Absorption and emission spectra for MTHF solutions and films were recorded with a home-built setup in a temperature range between 300 K and 5 K. The samples were placed under helium in a temperature controlled continuous flow helium cryostat from Oxford Instruments. The light source for absorption measurements was a xenon-lamp. To achieve minimum light intensity striking the sample, two correlated monochromators were used, one for incident and the other for transmitted light. As detection unit, there was a silicon diode connected to a lock-in-amplifier. The emission spectra were corrected for the transmission of the setup.

Photoluminescence measurements were carried out *in situ* with excitation by a continuous-wave diode laser from Coherent at 405 nm (3.06 eV) and with detection as for the absorption measurements. Absorption and emission spectra were recorded successively at the same temperature and sample spot. The sample cooling was done in steps with a waiting time of 20 min after each temperature was reached. The spectra are corrected for changes in absorption or scattering upon lowering the temperature.

Site-selective photoluminescence measurements with the sample in a temperature controlled continuous flow helium cryostat were carried out using the 355 nm pulsed emission from a Nd:YAG laser as input for a computer controlled UV/Vis optical parametric oscillator to obtain a tunable excitation pulse with a duration of 4–5 ns at 10 Hz. The detection system was a charge-coupled device camera from Andor coupled to a MS125 spectrograph.

Absorption and emission spectra in ethanol and hexane solution at room temperature were taken with commercial setups: a Cary 5000 UV/Vis spectrometer from Varian for absorption measurements and a FP-8600 spectral photometer from Jasco for emission measurements.

## Quantum chemical calculations

Ground state geometry optimization was performed using density functional theory (DFT), while the vertical excitations and the optimization of the geometry of the first excited state were performed using time-dependent density functional theory (TD DFT). All calculations were performed with Gaussian09 revision C.01 program.<sup>15</sup> The long-range corrected functional CAM-B3LYP<sup>16</sup> was used, together with 6-31G\*\* basis set, as the previous studies demonstrated that it accurately describes properties of similar molecules.<sup>17,18</sup>

In all calculations, the alkyl chains were replaced by methyl groups. No symmetry constraints were imposed on the ground state nor on the excited state geometry. Influence of the solvent (tetrahydrofuran) was modelled using polarizable continuum media model using the integral equation formalism (IEFPCM). For geometry optimizations, the equilibrium solvation was used, while for the vertical excitations from the ground state, a state-specific non-equilibrium solvation was used, where the slow (rotational) component of the solvent response was calculated for the ground state, and only the fast (electronic) contribution was calculated for the excited state.<sup>19,20</sup> The character of the

excited states was investigated using natural transition orbitals (NTOs).<sup>21</sup>

## RESULTS

Figure 1 shows measurements of photoluminescence and absorption of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in dilute MTHF solution, more concentrated MTHF solution, and in the thin film. These spectra serve as a starting point to assess the impact of intermolecular interactions on excited states in p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. In dilute solution (Figure 1(b)), the absorption and emission spectra at room temperature are both broad and show little structure. Upon cooling from 300 K, the absorption spectra slightly shift to lower energies and continuously acquire a more distinct vibrational structure with increasing weight in the 0-0 transition (centred at 2.00–1.95 eV in the temperature range 300–70 K). In contrast, the emission spectra merely show a minor bathochromic shift and remain broad until 150 K. At lower temperatures, the emission is well structured so that it resembles the mirror image of absorption, and it is shifted further to the blue spectral range. Measurements in steps of about 20 K (see Figure S1 in the supplementary material<sup>39</sup>) indicate that this change in the spectrum occurs discontinuously between 150 K and 130 K.

Quantum chemical calculations show that the ground state geometry of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is fairly planar, with no torsion between the central dithienosilole (DTS) donor and the fluorobenzothiadiazole acceptor, about 12° of torsion angle between the fluorobenzothiadiazole acceptor and the dithiophene donor, and about 18° of torsion angle between the two thiophenes (Figure 2(a)). The energy for rotations is in the range of 1 kcal/mol (about 40 meV per molecule),<sup>17</sup> implying that there may be a distribution of angles at room temperature. We therefore attribute the spectral changes in absorption which are observed upon cooling to a gradual freezing out of the rotational dynamics. The relaxed excited state geometry of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in tetrahydrofuran (THF) is calculated to be entirely flat (Figure 2(b)). Thus, at least for lower temperatures such as 210 K and 150 K, where the absorption spectra are already structured, a structured emission with a clear 0-0 transition could be expected. This is in contrast to the broad emission that is observed. A well-structured emission spectrum is, however, observed even at room temperature when p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is dissolved in the non-polar solvent hexane. This is shown as dotted line in Figure 1(b). An analysis of the natural transition orbitals of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> indicates that the first excited state has some charge-transfer character, with the electron density being transferred from the central and outer donor units, DTS and dithiophene, to the fluorobenzothiadiazole acceptor (Figure 2(c)). Associated with this charge transfer is the increase in dipole moment. The dipole moment for the molecule in THF is calculated to be 0.64 D in the ground state. Upon vertical excitation, a dipole moment of 1.77 D is calculated which reduces slightly to 1.33 D in the relaxed excited state geometry in THF. Evidently, the bathochromic shift and the lack of vibrational structure in the emission spectra taken in the moderately polar solvent MTHF—in contrast to the non-polar solvent hexane—can be

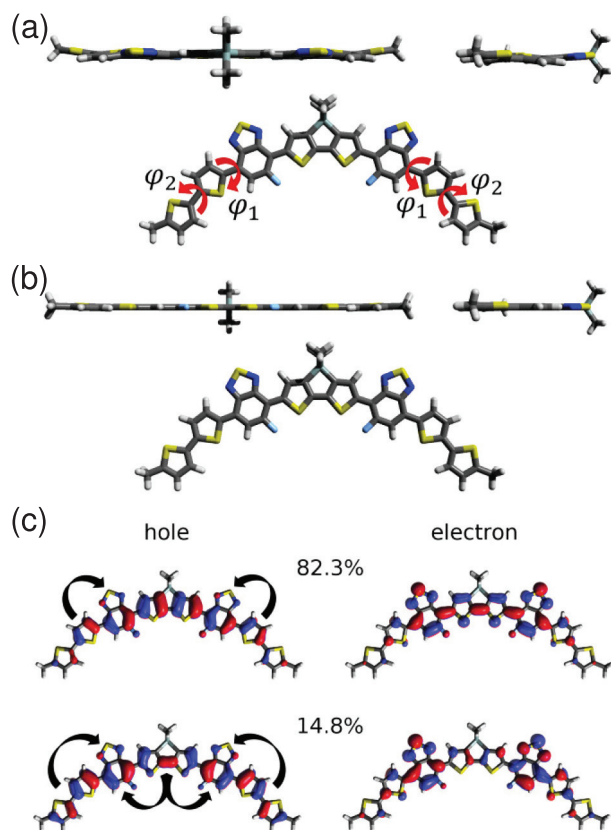


FIG. 2. (a) Ground state geometry, with  $\varphi_1 = 11.9^\circ$  and  $\varphi_2 = 17.5^\circ$ , and (b) relaxed first excited state geometry, with  $\varphi_1 = 0.4^\circ$  and  $\varphi_2 = 3.1^\circ$ , of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in a THF solution, in side and top views, as obtained from quantum-chemical calculations. (c) Natural transition orbitals (NTOs) for the first singlet excited state of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in THF, hole orbitals depicted on the left, with corresponding electron orbitals on the right side of the figure. Values denote the contribution of a given pair of NTOs to the excitation. The arrows serve to highlight the changes in electron density.

attributed to interaction between the excited p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and the polar solvent. Upon excitation of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, the MTHF molecules rearrange their position and orientation to optimize their electrostatic interaction with the solute, such as to minimize the overall energy. The broadening arises from a distribution of polarization energies since the positions and orientations of the solvent molecules fluctuate in the liquid phase. Below the glass transition temperature of MTHF, which is at 137 K, a rearrangement of solvent molecules is no longer possible. As a result, the emission energy is only lowered due to the electronic polarization of the MTHF molecules, while the structure is retained.

When a four times more concentrated MTHF solution is investigated (Figure 1(d)), no differences arise compared to the dilute solution for temperatures down to 205 K. At lower temperatures, an additional absorption peak arises centered at about 1.8 eV. While the onset of emission at 150 K still occurs at the same energy as for the dilute solution, i.e., at about 1.9 eV, the peak of emission shifts to lower energies and an additional shoulder near 1.4 eV emerges. The spectrum is better resolved at 70 K, so that three features are clearly discernible at about 1.42 eV, 1.65 eV, and 1.85 eV. At 70 K, the striking observation of an emission peak (at 1.85 eV) at higher energy than the lowest-energy absorption peak

(at 1.80 eV) of the same material gives an indication that two different species may be giving rise to these spectra.

It is noteworthy that the absorption and emission spectra measured in concentrated solution are still distinct from thin film room temperature spectra (Figure 1(c)). The position of the lowest-energy absorption peak at about 1.80 eV matches that of the more concentrated solution, yet the weight in the vibrational peaks differs. The emission is broad and unstructured with a center energy of 1.55 eV.

The additional contribution to the spectra, which emerges in the more concentrated solution, can be identified by subtracting the spectra taken at the same temperature yet at two different concentrations from each other. This is displayed in Figure 3. To allow for the subtraction, the low-concentration spectrum needs to be normalized in overall intensity such as to match the high energy part of the spectrum. It is also necessary to shift the low-concentration spectrum by 40 meV to the blue spectral range in order to account for the concentration-dependent solvent-shift on the transition energy.<sup>22</sup> Very similar spectra result when using alternative approaches to separate the two contributions, i.e., by subtracting the spectrum just above the transition temperature from the spectrum just below the transition temperature, with both spectra having the same concentration, or by modelling the spectrum as a sum of two Franck-Condon progressions. These approaches are detailed in the supplementary material<sup>39</sup> (Figures S2 and S3).

We attribute the additional absorption and emission in the more concentrated solution to interacting p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> such as dimers or larger aggregates. The relative amount of monomers and aggregates can be deduced from the spectra when the change in oscillator strength  $\varepsilon$  upon aggregation is taken into account.<sup>23</sup> For this, we compare the absorption spectrum at 205 K containing only monomer absorption with the absorption spectrum at 198 K that contains monomer absorption and aggregate absorption. The spectra and the deconvolution in monomer and aggregate absorption are shown in Figure S4 in the supplementary material.<sup>39</sup> Upon lowering the temperature from 205 K to 198 K, the absorption from the aggregates appears. Upon aggregation, the monomer absorption reduces by  $\int \Delta I_M(\lambda) d\lambda$ , where  $\Delta I_M$  is the difference in the monomeric absorption prevailing at 205 K and 198 K. At the same time, an aggregate absorption of  $\int \Delta I_A(\lambda) d\lambda$  appears. Here,  $\Delta I_A$  is the aggregate absorption prevailing at 198 K. Since the absorption by the monomer (aggregate) is proportional to the oscillator strength of the monomer,  $\varepsilon_M$  (of the aggregate,  $\varepsilon_A$ ), it follows that the ratio  $F$  between the oscillator strength of the two species can therefore be deduced by

$$F = \frac{\int \Delta I_A(\lambda) d\lambda}{\int \Delta I_M(\lambda) d\lambda} = \frac{\varepsilon_A}{\varepsilon_M}.$$

As detailed by Clark *et al.*<sup>23</sup> and in the associated supplementary material,<sup>39</sup> this approach is only valid when an isosbestic point is formed upon the transition, which is the case here (see Figure S11 in the supplementary material<sup>39</sup>). We find that the area ratio  $F$  from the aggregate-induced absorption compared to the reduction in monomeric absorption is  $F = 0.64$ . Thus, the oscillator strength in the aggregates is only about two thirds of that in the monomer.



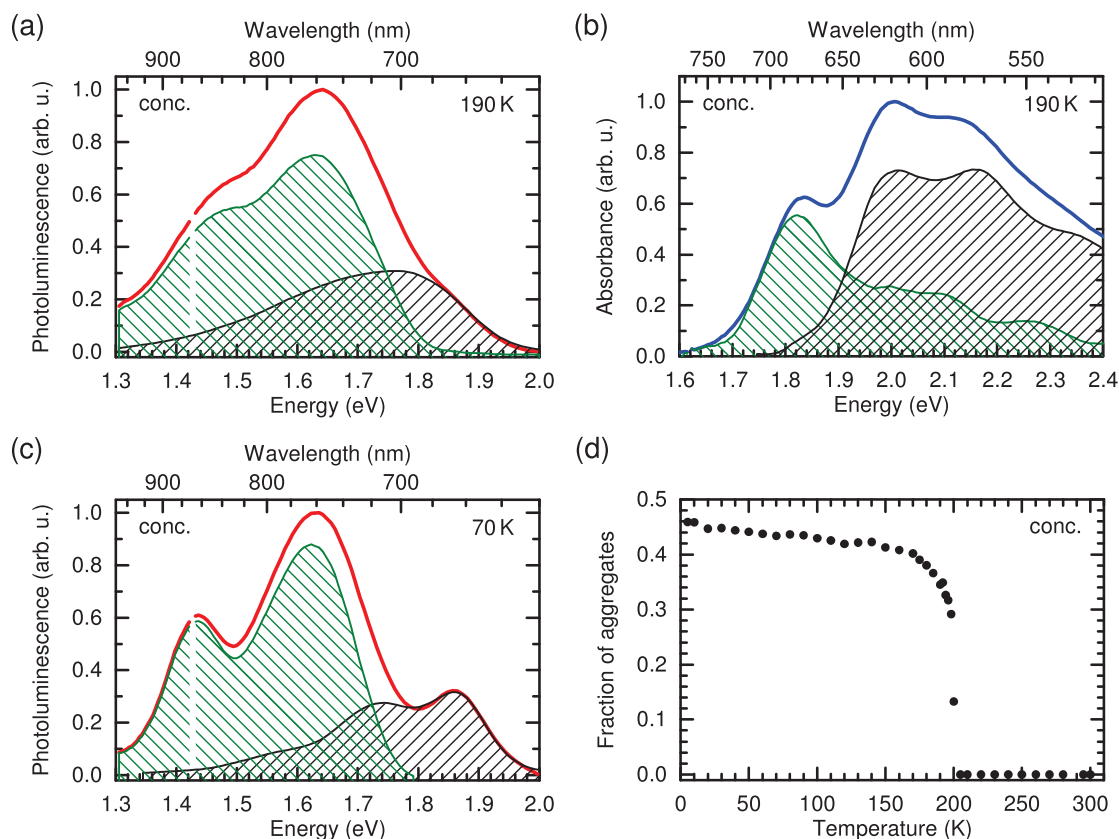


FIG. 3. Spectral deconvolution of (a) photoluminescence and (b) absorption spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (red and blue line) taken in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at 190 K into a spectral contribution attributed to monomer (black filled line) and to aggregates (green filled line). Respectively, upon cooling, (c) the photoluminescence spectrum at 70 K. (d) Fraction of aggregates of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution as a function of temperature.

Using this result, we derive a maximum fraction of about 0.45 of aggregates in the more concentrated solution. The evolution of the fraction of aggregates with temperature, shown in Figure 3(d), shows a very steep onset at 200 K, and only shallow evolution below 150 K.

The appearance of aggregation upon cooling a solution has been reported before for some  $\pi$ -conjugated polymers, such as P3HT, MEH-PPV, and PCPDTBT.<sup>13,14,24–26</sup> For these polymers, the process of aggregation upon cooling was found to proceed in three distinct phases, i.e., (i) a swelling up and planarization upon cooling, (ii) a transition with an isosbestic point, and (iii) a further planarization of the aggregates formed. The detailed display of the temperature-dependent absorption spectra in Figure 4(b) indicates that even though p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is *not* a polymer, aggregation seems to take place in the same fashion. Of course, the red-shift of absorption in the range from 300 K to 205 K does not indicate a swelling up of the molecular structure but rather an increasing conjugation and planarity due to a reduction in torsional dynamics, as mentioned above. Yet, the isosbestic point in the transition range (204–170 K) and the ongoing planarization at lower temperatures are evident in the absorption spectra in the same manner as for the polymers mentioned above.

The evolution of the emission spectra (Figure 4(a)), in contrast, is more unusual. In the range from 300 K to 205 K, the photoluminescence intensity reduces in contrast to the absorption. In the range from 204 K to 170 K, where

aggregate absorption appears, the photoluminescence intensity reduces further. The overall emission increases, however, from 150 K on to lower temperatures. The reduction in photoluminescence intensity upon cooling in the temperature range above 150 K also occurs for the more dilute solution, yet to a weaker degree. It is accompanied by a concomitant reduction in photoluminescence lifetime (see Figures S5 and S6 in the supplementary material<sup>39</sup>). The origin for this additional decay channel above 150 K is not clear. We speculate that upon cooling, some colliding molecules may form excimer-type states that are non-emissive. Such a phenomenon has been observed previously for pyrene-derivatives in the concentration range preceding the formation of aggregates.<sup>27</sup> For the more concentrated solution in the 204–170 K range, some reduction in photoluminescence intensity can be attributed to the reduced oscillator strength of the aggregates that has been shown to be 64% of the monomer oscillator strength by the analysis of the absorption spectra. The strong increase in photoluminescence intensity below 150 K at roughly constant absorption strength suggests a freezing out of a non-radiative decay channel. Besides the more special case of possible excimer formation, a significant and typical non-radiative decay mechanism in organic molecules is intersystem crossing from the excited singlet to the triplet state. In the absence of heavy metals, the necessary spin-orbit coupling for this is usually provided by vibrations that mix  $\sigma$ - and  $\pi$ -orbitals, such as ring rotations.<sup>28</sup> In the glassy matrix that prevails below 150 K,

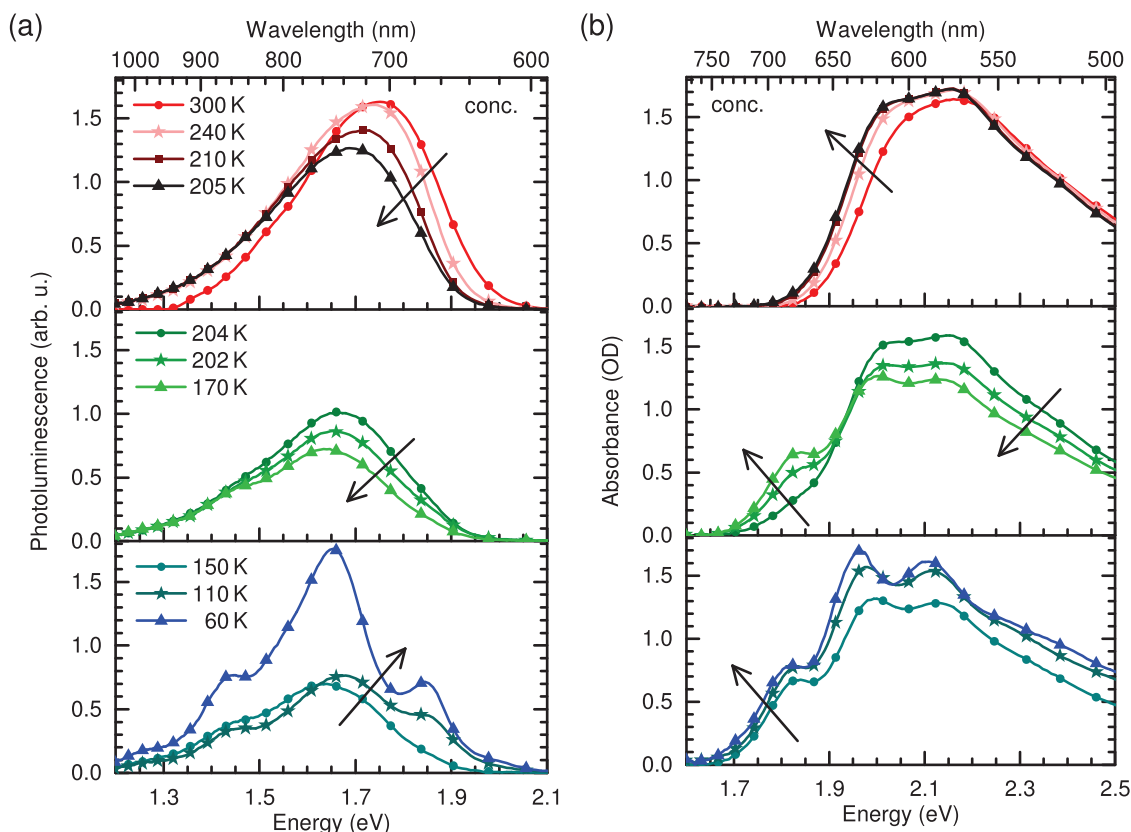


FIG. 4. (a) Photoluminescence and (b) absorption spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at different temperatures. The arrows indicate reducing temperature. For clarity of display, the spectra are separated into three distinct temperature ranges.

both translational and rotational motions are impeded, so that not only excimer formation but, moreover, intersystem crossing should be suppressed.<sup>22</sup> We attribute the increase in photoluminescence intensity below 150 K to this mechanism, in particular, for the higher energy emission that is due to the planarized monomer.

Site-selective photoluminescence spectroscopy has been employed to further confirm that the spectra of the higher concentrated solution are composed of two contributions. Figure 5(a) displays the photoluminescence spectra obtained for excitation at different energies. For ease of reference, these energies are indicated by arrows in the associated absorption spectra shown in Figure 5(b). Nearly identical emission spectra result when the more concentrated MTHF solution is excited at different energies between 1.82 eV and 3.06 eV at room temperature. This clearly confirms the absence of any aggregate emission at 295 K. The absorption at 60 K has, in the context of Figure 3, been attributed to a monomeric and an aggregate contribution. When exciting at a position where only the aggregate absorbs, i.e., at 1.82 eV, the emission features only two clear peaks at about 1.45 eV and 1.60 eV, in good agreement with the peak positions derived from the difference between the emission spectra of more and less dilute solutions (see Figure 3). These two features also remain clearly visible when exciting at the onset of the second absorption band, at 2.81 eV and at 3.06 eV, which was the excitation energy used throughout this study. In addition, peaks at 1.85 eV and 1.70 eV superimpose, which matches the position of the photoluminescence peaks observed at 70 K

in the more dilute solution (see Figure 1). The latter two peaks dominate the spectrum when exciting at 2.21 eV, i.e., in the center of the monomer absorption. Thus, the site-selective emission spectra confirm the spectral deconvolution presented in Figure 3.

A  $1.0 \times 10^{-4}$  M solution of the very polar solvent ethanol was investigated at room temperature, in order to obtain insight into the spectra resulting from only aggregates (Figure 5(a), bottom panel and Figure 5(b), dotted line). We repeated the measurements using a  $4.1 \times 10^{-5}$  M solution and obtained identical absorption and emission spectra. In a  $4.1 \times 10^{-5}$  M solution, energy transfer from individual molecules dissolved in solution to aggregates can be excluded. Thus, the lack of monomeric emission, i.e., emission above 1.8 eV in Figure 5(a), bottom panel, for excitation at 2.81 eV or 2.21 eV, testifies in the absence of monomers. This implies that the associated absorption spectrum can be attributed to absorption from aggregates. This aggregate absorption spectrum in Figure 5(b) is in good agreement with the spectrum derived by spectral deconvolution (cf. Figure 3(b)). The emission obtained for excitation at 1.82 eV matches the spectral range where aggregate emission is observed, though the spectral shape differs.

The difference in spectral shape seen in MTHF, ethanol, and film requires clarification. Figure 6 compares the room temperature absorption and emission spectra. From the nearly identical absorption spectra obtained in ethanol and in the thin film, we can conclude that a film spun from MTHF solution contains merely aggregated regions without any significant

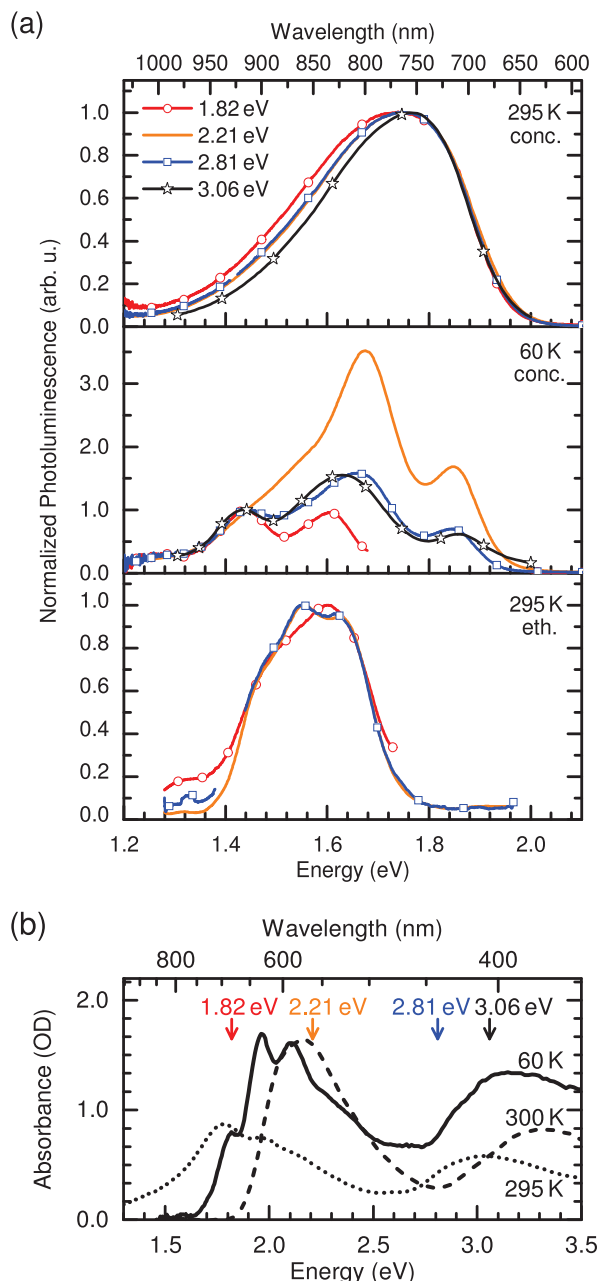


FIG. 5. (a) Photoluminescence spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> for different excitation energies taken in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at 295 K (top), at 60 K (middle), and in a  $1.0 \times 10^{-4}$  M ethanol solution at 295 K (bottom panel). (b) Absorption spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at 300 K (dashed line) and 60 K (solid line) and in a  $1.0 \times 10^{-4}$  M ethanol solution at 295 K (dotted line). The arrows are indicating the different excitation energies used for (a).

amount of amorphous regions. Recall that we use the term “aggregate” to denote electronically interacting molecules with at least short-range order, as opposed to molecules in an amorphous environment that interact merely by van der Waals forces.

In absorption, the spectra obtained in ethanol or thin film differ from those obtained in MTHF by a bathochromic shift of about 200 meV and by being more structured. The peak positions and intensities in ethanol/thin film are consistent with those observed for the aggregates in MTHF solution (see Figure 3 and Figures S2 and S3 in the supplementary

material<sup>39</sup>), so that the spectra obtained in ethanol/thin film can be attributed to the aggregates. The additional observation of vibrational structure in the aggregate absorption suggests a more pronounced contribution of  $\pi$ - $\pi^*$  transitions compared to the dominant charge-transfer character of the non-aggregated species.

In emission, the difference between the aggregate emissions in ethanol or in the thin film on the one hand and in low-temperature MTHF solution on the other hand is more striking. While the spectral position of the room temperature emission in ethanol/thin film agrees with that observed for the aggregate emission in MTHF as shown in Figure 3, the spectral shape differs. A better resolution can be obtained when considering the thin film photoluminescence spectra at low temperature. Upon cooling, the line width reduces and both absorption and emission shift to lower energy by about 40–60 meV. As a result of the smaller line width, two clear peaks emerge at 1.48 eV and 1.63 eV in the 50 K emission spectra. These peak positions are identical to those observed for the aggregates in MTHF solution (see Figure 3), yet the relative weight between the 0-0 and the 0-1 peak differs.

On the basis of quantum chemical calculations, Spano suggested the relative intensity of the 0-0 peak in aggregate emission to depend on the degree of energetic disorder that is present in the sample.<sup>29</sup> Thus, it appears that there is a higher degree of order in the aggregates formed in ethanol or thin film than in frozen MTHF. This is plausible considering that only aggregates prevail in ethanol/thin film, whereas aggregated and monomeric species are present in almost equal ratios in frozen MTHF as shown above. We therefore attribute the difference in relative 0-0 peak intensity between the emission spectra in MTHF on the one hand and ethanol or film on the other hand to differences in the local environment in which the aggregates are embedded, which affects energetic disorder and excited state correlation.<sup>29</sup>

## DISCUSSION

There are two aspects of this study that are of important value. First, the clear identification of the absorption and emission spectra from aggregated p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> allows for quick routine evaluation of films intended for solar cells and the processing techniques applied.

Second, p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> is a low molecular weight compound with a polydispersity of unity. It is enlightening to compare the process of aggregation in this semi-rigid molecule to that observed in semi-rigid polymers. In the same ways as in polymers, we observe that aggregation proceeds in a three-step process, where the actual process of dimer/aggregate formation is preceded by planarization of the molecular backbone, and followed by further optimization of the aggregate geometry.<sup>13,24</sup> It appears that the process of planarization is required *a priori* to enable the intermolecular interaction.

For polymers, this is not an obvious requirement since excited state delocalisation along a planarized chain reduces the strength of excitonic coupling between chains.<sup>30–34</sup> Nevertheless, pre-aggregation planarization is unambiguously

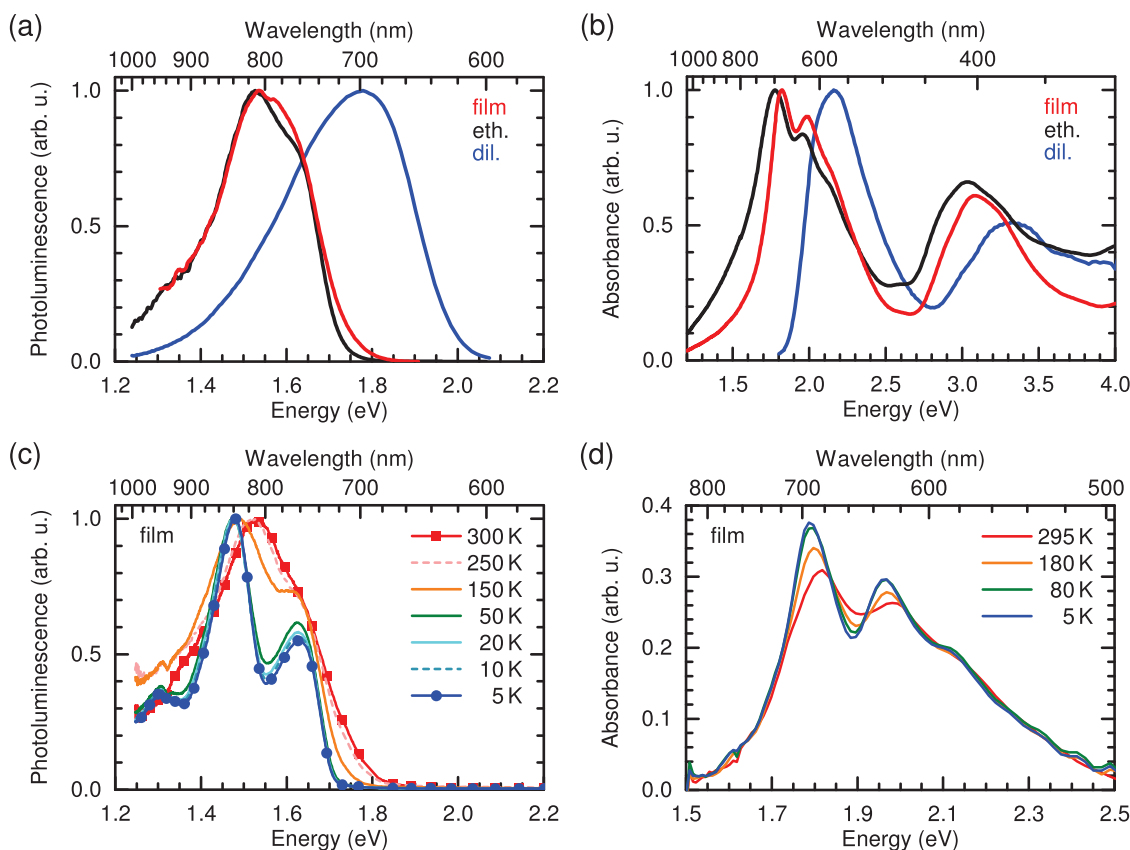


FIG. 6. (a) Photoluminescence and (b) absorption spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a  $4.1 \times 10^{-5}$  M MTHF solution (blue line), in a  $1.0 \times 10^{-4}$  M ethanol solution (black line) and measured in a thin film (red line). (c) Photoluminescence and (d) absorption spectra of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in a thin film at different temperatures.

observed, for example, for the polymers MEH-PPV, P3HT, and PCPDTBT.<sup>13,14,24–26,35</sup> It has been predicted in Monte Carlo simulations for semi-rigid polymers<sup>36</sup> and was also observed in molecular dynamic calculations for MEH-PPV.<sup>28</sup> In a naïve picture, it may be tempting to invoke steric requirements for the aggregation of polymer chains.

The pre-aggregation planarization evidenced in p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> by the red-shift in absorption and emission spectra (Figure 4) is consistent with temperature-dependent absorption measurement on poly(*p*-phenylene vinylene) oligomers. There, the occurrence of aggregation in solution correlates with the nature of the side chain. In oligomers with alkoxy side chains, ground and excited states are planar and aggregation in MTHF solution is observed. In contrast when the oligomer carries alkyl side chains, aggregation in MTHF solution cannot be induced by reducing temperature, and this is associated with a twisted ground state geometry and a non-planar excited state geometry.<sup>37</sup> The ground state geometry of p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in MTHF is fairly flat (see Figure 2), with planar central units and torsion angles of only 12° and 18° to the outer two thiophene rings. After aggregation, e.g., in a single crystal structure, an entirely planar conformation is observed by X-ray studies.<sup>8</sup> In view of the weak torsions in the ground state conformation in MTHF, it is remarkable that planarization necessarily *precedes* aggregation and is not simply induced as geometric reorganization after aggregation. Arguments based on steric requirements that one may invoke for polymers are certainly not convincing in the case of

this molecule. A more compelling explanation is that an increasing planarization, resulting from the freezing out of torsional dynamics, reduces the solubility of the molecule in the solvent, so that a reduced solvation dynamics assists the formation of aggregates.<sup>28,35</sup>

A further illuminating aspect in this comparison of the disorder-order transition between  $\pi$ -conjugated polymers and molecules consists in the remarkable sharpness of the transition observed in Figure 3(d). For commercial MEH-PPV or P3HT samples with polydispersity indices (PDIs) exceeding 2, the disorder-order transition is smeared out over a large temperature range, so that their temperature dependence resembles a second order phase transition.<sup>13,25</sup> In contrast, well-defined P3HT polymer samples with different molecular weights, yet low polydispersity index of PDI < 1.2, have a more narrow transition range that results in a steeper appearance of the transition. The transition temperature itself, defined as the point of inflexion when the fraction of aggregates is displayed versus temperature, reduces with molecular weight, in agreement with the theoretical description of Sanchez for a disorder-order transition.<sup>38</sup> It was suggested that the broadness of the transition observed for polydisperse polymer samples may result from a superposition of different transition temperatures for the different molecular weight fractions contained in the polydisperse sample.<sup>13</sup> The extremely narrow transition range observed for the monodisperse p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> clearly confirms our earlier studies and testifies to the first order nature of this transition.



The width of the transition can be quantified by considering the Full Width at Half Maximum (FWHM) of the first derivative to the temperature dependence of the aggregate fraction, as shown in Figure S7 (supplementary material<sup>39</sup>). By this measure, the p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sample with a PDI = 1 has a FWHM of 6 K, P3HT with PDI = 1.2 has a FWHM of 14 K, and commercial P3HT with PDI = 2 has a FWHM of 35 K. Both P3HT have a comparable molecular weight of  $19 \pm 1$  kD.

In summary, the spectroscopic investigation of aggregation in p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> in dilute solution, more concentrated solution, and in the thin film has allowed us to identify the aggregate signature. With this tool, the absorption spectra of solar cells comprising p-DTS(FBTTH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> can be analysed to infer the fraction of aggregates in the solar cell without need for expensive and time-consuming structural techniques. The latter will only be required when information on long-range order is desired. Moreover, the comparison of the aggregate formation in this stiff molecule to that in  $\pi$ -conjugated polymers has highlighted the importance of torsional dynamics in the aggregation process.

## ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge support from the Hanns-Seidel-Stiftung through a stipend to M.R. by funds from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF), support from the German Science Foundation through the Research Training Group GRK 1640 “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems,” and from the State of Bavaria through the Research Network “Solar Technologies go Hybrid.” J.A.L., G.C.B., and T.Q.N. thank the Department of the Navy, Office of Naval Research (Award No. N00014-14-1-0580) for support. T.Q.N. thanks the Camille Dreyfus Teacher Scholar Award.

- <sup>1</sup>B. C. Thompson and J. M. Frechet, “Polymer-fullerene composite solar cells,” *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **47**, 58–77 (2008).
- <sup>2</sup>B. Walker, C. Kim, and T.-Q. Nguyen, “Small molecule solution-processed bulk heterojunction solar cells,” *Chem. Mater.* **23**, 470–482 (2011).
- <sup>3</sup>Y. Sun, G. C. Welch, W. L. Leong, C. J. Takacs, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Solution-processed small-molecule solar cells with 6.7% efficiency,” *Nat. Mater.* **11**, 44–48 (2012).
- <sup>4</sup>Y. Lin, Y. Li, and X. Zhan, “Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics,” *Chem. Soc. Rev.* **41**, 4245–4272 (2012).
- <sup>5</sup>A. Mishra and P. Bäuerle, “Small molecule organic semiconductors on the move: Promises for future solar energy technology,” *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **51**, 2020–2067 (2012).
- <sup>6</sup>Y. Huang, E. J. Kramer, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, “Bulk heterojunction solar cells: Morphology and performance relationships,” *Chem. Rev.* **114**, 7006–7043 (2014).
- <sup>7</sup>C. J. Takacs, Y. Sun, G. C. Welch, L. A. Perez, X. Liu, W. Wen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, “Solar cell efficiency, self-assembly, and dipole-dipole interactions of isomorphous narrow-band-gap molecules,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16597–16606 (2012).
- <sup>8</sup>J. A. Love, C. M. Proctor, J. Liu, C. J. Takacs, A. Sharenko, T. S. van der Poll, A. J. Heeger, G. C. Bazan, and T.-Q. Nguyen, “Film morphology of high efficiency solution-processed small-molecule solar cells,” *Adv. Funct. Mater.* **23**, 5019–5026 (2013).
- <sup>9</sup>J. A. Love, I. Nagao, Y. Huang, M. Kuik, V. Gupta, C. J. Takacs, J. E. Coughlin, L. Qi, T. S. van der Poll, E. J. Kramer *et al.*, “Silaindacenodithiophene-based molecular donor: Morphological features and use in the fabrication of compositionally tolerant, high-efficiency bulk heterojunction solar cells,” *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 3597–3606 (2014).

- <sup>10</sup>J. Zhang, Y. Zhang, J. Fang, K. Lu, Z. Wang, W. Ma, and Z. Wei, “Conjugated polymer-small molecule alloy leads to high efficient ternary organic solar cells,” *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8176–8183 (2015).
- <sup>11</sup>T. S. van der Poll, J. A. Love, T.-Q. Nguyen, and G. C. Bazan, “Non-basic high-performance molecules for solution-processed organic solar cells,” *Adv. Mater.* **24**, 3646–3649 (2012).
- <sup>12</sup>A. Sharenko, D. Gehrig, F. Laquai, and T.-Q. Nguyen, “The effect of solvent additive on the charge generation and photovoltaic performance of a solution-processed small molecule: Perylene diimide bulk heterojunction solar cell,” *Chem. Mater.* **26**, 4109–4118 (2014).
- <sup>13</sup>F. Panzer, H. Bässler, R. Lohwasser, M. Thelakkat, and A. Köhler, “The impact of polydispersity and molecular weight on the order-disorder transition in poly(3-hexylthiophene),” *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2742–2747 (2014).
- <sup>14</sup>C. Scharsich, F. S. U. Fischer, K. Wilma, R. Hildner, S. Ludwigs, and A. Köhler, “Revealing structure formation in PCPDTBT by optical spectroscopy,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **53**, 1416–1430 (2015).
- <sup>15</sup>M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson *et al.*, GAUSSIAN 09, Revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009.
- <sup>16</sup>T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, “A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP),” *Chem. Phys. Lett.* **393**, 51–57 (2004).
- <sup>17</sup>J. E. Coughlin, A. Zhugayevych, R. C. Bakus, T. S. van der Poll, G. C. Welch, S. J. Teat, G. C. Bazan, and S. Tretiak, “A combined experimental and theoretical study of conformational preferences of molecular semiconductors,” *J. Phys. Chem. C* **118**, 15610–15623 (2014).
- <sup>18</sup>A. Zhugayevych, O. Postupna, R. C. Bakus, G. C. Welch, G. C. Bazan, and S. Tretiak, “*Ab initio* study of a molecular crystal for photovoltaics: Light absorption, exciton and charge carrier transport,” *J. Phys. Chem. C* **117**, 4920–4930 (2013).
- <sup>19</sup>R. Improta, V. Barone, G. Scalmani, and M. J. Frisch, “A state-specific polarizable continuum model time dependent density functional theory method for excited state calculations in solution,” *J. Chem. Phys.* **125**, 054103 (2006).
- <sup>20</sup>R. Improta, G. Scalmani, M. J. Frisch, and V. Barone, “Toward effective and reliable fluorescence energies in solution by a new state specific polarizable continuum model time dependent density functional theory approach,” *J. Chem. Phys.* **127**, 074504 (2007).
- <sup>21</sup>R. L. Martin, “Natural transition orbitals,” *J. Chem. Phys.* **118**, 4775–4777 (2003).
- <sup>22</sup>A. Köhler and H. Bässler, *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Wiley-VCH, Weinheim, 2015), ISBN: 978-3-527-33292-2.
- <sup>23</sup>J. Clark, J.-F. Chang, F. C. Spano, R. H. Friend, and C. Silva, “Determining exciton bandwidth and film microstructure in polythiophene films using linear absorption spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.* **94**, 163306 (2009).
- <sup>24</sup>F. Panzer, M. Sommer, H. Bässler, M. Thelakkat, and A. Köhler, “Spectroscopic signature of two distinct H-aggregate species in poly(3-hexylthiophene),” *Macromolecules* **48**, 1543–1553 (2015).
- <sup>25</sup>A. Köhler, S. T. Hoffmann, and H. Bässler, “An order-disorder transition in the conjugated polymer MEH-PPV,” *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 11594–11601 (2012).
- <sup>26</sup>T. Unger, F. Panzer, C. Consani, F. Koch, T. Brixner, H. Bässler, and A. Köhler, “Ultrafast energy transfer between disordered and highly planarized chains of poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV),” *ACS Macro Lett.* **4**, 412–416 (2015).
- <sup>27</sup>A. T. Haedler, H. Misslitz, C. Buehlmeier, R. Q. Albuquerque, A. Köhler, and H. W. Schmidt, “Controlling the pi-stacking behavior of pyrene derivatives: Influence of H-bonding and steric effects in different states of aggregation,” *Chem. Phys. Chem.* **14**, 1818–1829 (2013).
- <sup>28</sup>C. De Leener, E. Hennebicq, J. C. Sancho-Garcia, and D. Beljonne, “Modeling the dynamics of chromophores in conjugated polymers: The case of poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy) 1,4-phenylene vinylene) (MEH-PPV),” *J. Phys. Chem. B* **113**, 1311–1322 (2009).
- <sup>29</sup>F. C. Spano and C. Silva, “H- and J-aggregate behavior in polymeric semiconductors,” *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65**, 477–500 (2014).
- <sup>30</sup>W. Barford, “Exciton transfer integrals between polymer chains,” *J. Chem. Phys.* **126**, 134905 (2007).
- <sup>31</sup>J. Clark, C. Silva, R. H. Friend, and F. C. Spano, “Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene,” *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206406 (2007).
- <sup>32</sup>J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, and J. L. Brédas, “Influence of interchain interactions on the absorption and luminescence of conjugated oligomers and polymers: A quantum-chemical characterization,” *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 1289–1299 (1998).

- <sup>33</sup>J. Gierschner, Y. S. Huang, B. Van Averbeke, J. Cornil, R. H. Friend, and D. Beljonne, "Excitonic versus electronic couplings in molecular assemblies: The importance of non-nearest neighbor interactions," *J. Chem. Phys.* **130**, 044105 (2009).
- <sup>34</sup>C. Scharsich, R. H. Lohwasser, M. Sommer, U. Asawapirom, U. Scherf, M. Thelakkat, D. Neher, and A. Köhler, "Control of aggregate formation in poly(3-hexylthiophene) by solvent, molecular weight, and synthetic method," *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **50**, 442–453 (2012).
- <sup>35</sup>M. Chang, J. Lee, N. Kleinhenz, B. Fu, and E. Reichmanis, "Photoinduced anisotropic supramolecular assembly and enhanced charge transport of poly(3-hexylthiophene) thin films," *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4457–4465 (2014).
- <sup>36</sup>A. Kolinski, J. Skolnick, and R. Yaris, "The collapse transition of semiflexible polymers—A Monte-Carlo simulation of a model system," *J. Chem. Phys.* **85**, 3585–3597 (1986).
- <sup>37</sup>S. T. Hoffmann, H. Bässler, and A. Köhler, "What determines inhomogeneous broadening of electronic transitions in conjugated polymers?," *J. Phys. Chem. B* **114**, 17037–17048 (2010).
- <sup>38</sup>I. C. Sanchez, "Phase transition behavior of the isolated polymer chain," *Macromolecules* **12**, 980–988 (1979).
- <sup>39</sup>See supplementary material at <http://dx.doi.org/10.1063/1.4941700> for the following: Figures S1–S7 contain the photoluminescence and absorption spectra taken in  $4.1 \times 10^{-5}$  M MTHF solution at different temperatures; spectral separation of photoluminescence and absorption in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at different temperatures into a spectral contribution attributed to monomer and to aggregates; Franck-Condon fits to the photoluminescence and absorption spectra of monomer and aggregates; the Raman spectrum; comparison of the absorption in  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at 205 K and at 198 K; photoluminescence and absorption spectra in a  $4.1 \times 10^{-5}$  M MTHF solution at different temperatures; the fluorescence decay curves in a  $4.1 \times 10^{-5}$  M MTHF solution at different temperatures; and the first derivative of the fraction of aggregates plotted against relative temperature. For ease of reference, Figures S8–S11 give absorption and photoluminescence spectra in a  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at different temperatures, measured in fine temperature steps and over a broad energy range, photoluminescence and absorption spectra in  $4.1 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at different temperatures, photoluminescence spectra in a thin film at different temperatures, and absorption spectra in  $1.6 \times 10^{-4}$  M MTHF solution at temperatures between 205 K and 150 K forming an isosbestic point at 1.94 eV.

## Supporting Information

to

### The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Markus Reichenberger<sup>1,2</sup>, John A. Love<sup>3</sup>, Alexander Rudnick<sup>1,2</sup>, Sergey Bagnich<sup>1</sup>,  
Fabian Panzer<sup>1,2,4</sup>, Anna Stradomska<sup>5</sup>, Guillermo C. Bazan<sup>3</sup>, Thuc-Quyen Nguyen<sup>3</sup>  
and Anna Köhler<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> *Experimental Physics II, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

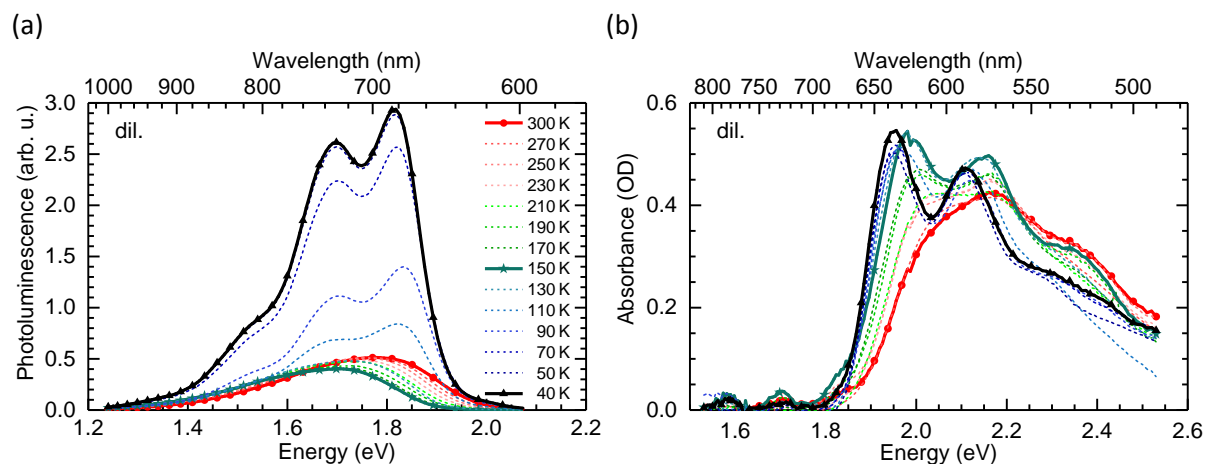
<sup>2</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>3</sup> *Center for Polymers and Organic Solids, Departments of Chemistry & Biochemistry and Materials, University of California, Santa Barbara, California 93106 (United States)*

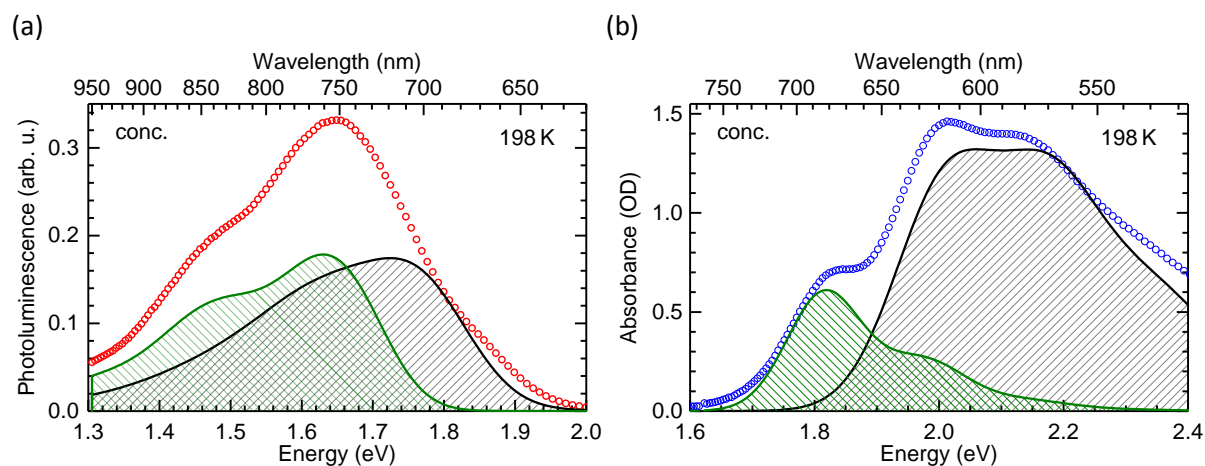
<sup>4</sup> *Department of Functional Materials, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>5</sup> *School of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ (United Kingdom)*

*\*Corresponding Author: [anna.koehler@uni-bayreuth.de](mailto:anna.koehler@uni-bayreuth.de)*



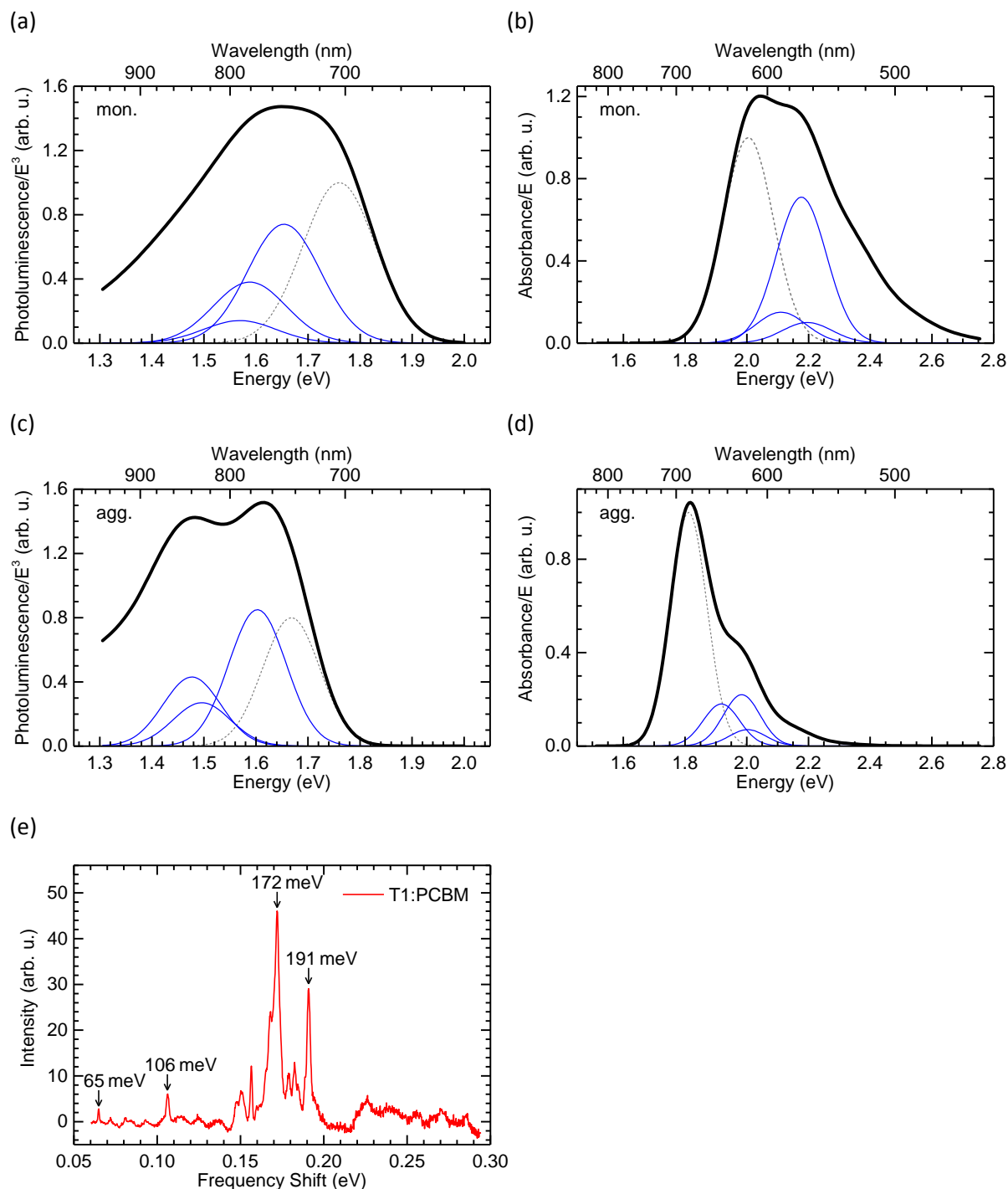
**Figure S1:** (a) Photoluminescence and (b) absorption spectra of  $p\text{-DTS}(\text{FBTTH}_2)_2$  taken in  $4.1 \cdot 10^{-5}$  M MTHF solution ("dil.") at different temperatures.



**Figure S2:** Spectral separation of photoluminescence (red circles) and absorption (blue circles) of  $p\text{-DTS}(\text{FBTTH}_2)_2$  taken in a  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution ("conc.") at 198 K into a spectral contribution attributed to monomer (black filled line) and to aggregates (green filled line). This was done by normalizing the 205 K  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution spectra (black line) to the high energy tail of the 198 K spectra (red or blue circles) and subtracting it to yield the green line.

The spectra of monomer and aggregate emission can be deconvoluted using an alternative approach that is based entirely on the data of the more concentrated, i.e.  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution. This is indicated in Figure S2. For this approach, we employ the 205 K spectra of the  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution. At 205 K, the spectra of the more concentrated solution show only emission attributed to the monomeric species, while at 198 K absorption and emission occurs from both, monomer and aggregate (see Figure S4). We have therefore taken the absorption and emission spectra at 205 K and normalized them in height such as to match the high energy tails of emission or absorption. These spectra were then subtracted from the 198 K spectra. Figure 3 (a) and (b) show the experimental 205 K spectra (these are also the black lines in Figure S2). Figure 3 (c) and (d) show the spectra resulting from the subtraction, that are attributed to the aggregates (they are identical to the green lines in Figure S2). The spectra of Figure 3 can be modelled successfully using a Franck-Condon approach as described in refs <sup>1</sup> and <sup>2</sup>, with three dominant modes, that is at 106 meV (65 meV in the case of the aggregate PL), 172 meV and 191 meV. These modes were taken from the Raman spectrum of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, see below. The linewidth  $\sigma$  was 70 meV for (a – monomer PL), 81 meV for (b – monomer absorption), 55 meV for (c – aggregate PL) and 59 meV for (d – aggregate absorption). It is reasonable that the inhomogeneous linewidths for the monomer are larger than for the aggregate, and that those for absorption are larger than those in emission. To simulate the progression of the aggregate in photoluminescence, the intensity of the 0-0 peak needed to be reduced to 0.8 of its original height, consistent with the suppression of the photoluminescence 0-0 vibrational intensity for H-aggregates.<sup>3</sup>

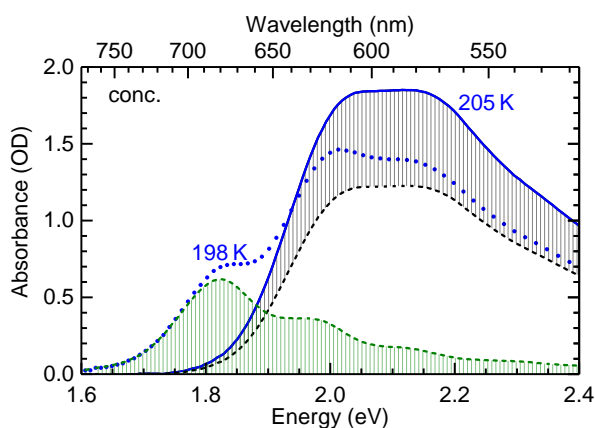
It is gratifying that the aggregate spectra obtained in Figure 3 of the manuscript (based on using the monomer spectra of the dilute solution at 190 K) and in Figure S2 (based on using the monomer spectra of the concentrated solution at 205 K) agree with each other, and that they are consistent with a FC-analysis. (Beware that the abscissae of Figure S3 differ from Figure S2 and Figure 2 in the manuscript).



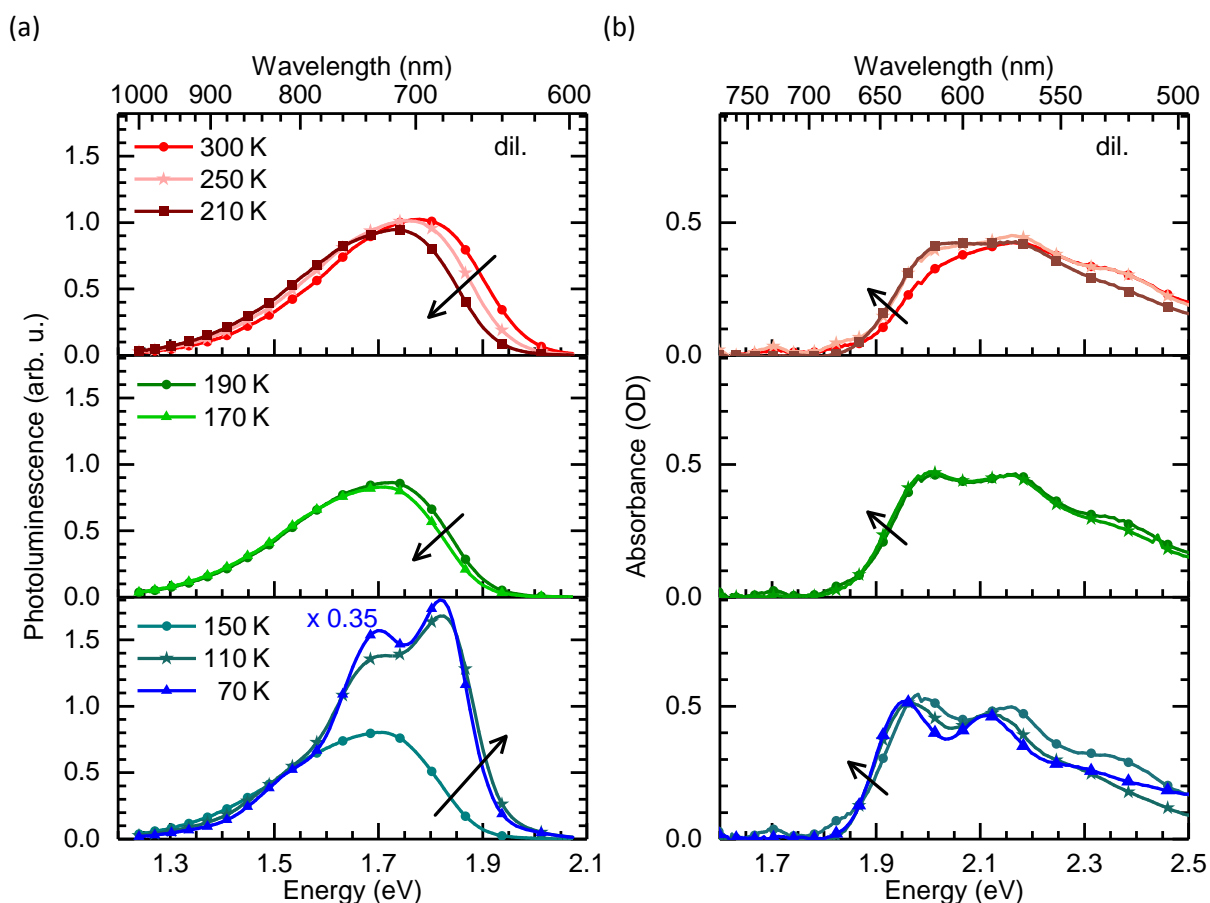
**Figure S3:** Franck Condon Fits to spectrally deconvoluted (a,c) photoluminescence (PL) and (b,d) absorption spectra of a  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution at 198 K as described before. The grey Gaussian curve indicates the 0-0 mode. The three blue Gaussian curves are the three modes used for the 0-1 transition, at their respective intensity, so that their peak value corresponds to the respective Huang-Rhys parameter. (e) The Raman spectrum of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. The vibrational modes employed for the fitting are indicated, i.e. 191 meV, 172 meV and 106 meV or, in the case of (c), 65 meV.

Experimental detail regarding the Raman spectra:

To reduce background luminescence, the spectrum was taken in a blend of with PCBM. Raman measurements were conducted using a Horiba Jobin-Yvon LabRAM Aramis spectrometer, equipped with 633 nm excitation. The measurements were carried out using a 100× objective, a hole size of 500 μm, a slit of 500 μm, and a 600 lines/mm grating. The spectra were corrected with a spline fit baseline.

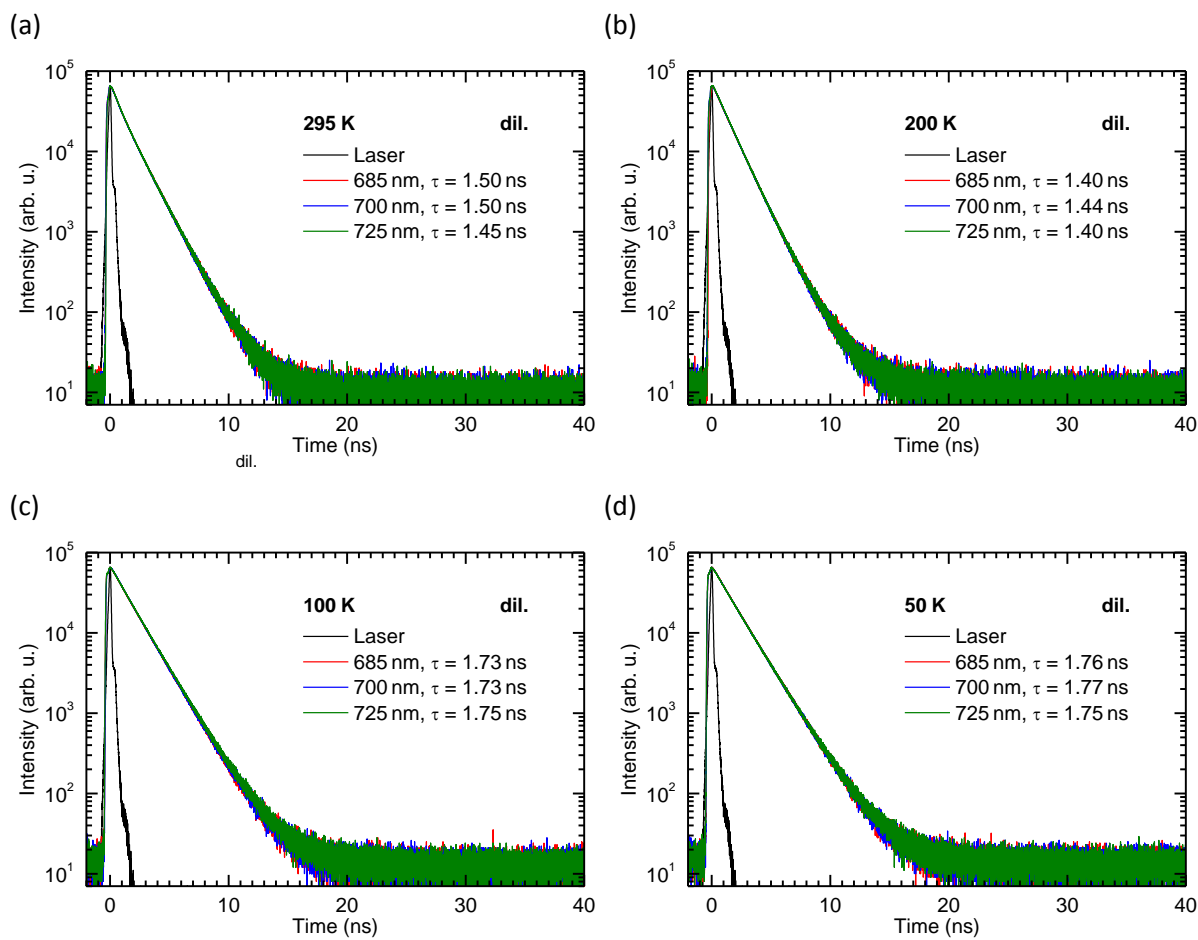


**Figure S4:** Comparison of the absorption in a p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 1.6 · 10<sup>-4</sup> M MTHF solution at 205 K (blue solid line) and at 198 K (blue dotted line). The black and green areas indicate the reduction in monomeric absorption and the appearance of aggregate absorption upon going from 205 K to 198 K. The ratio between the green and black area is 0.64.



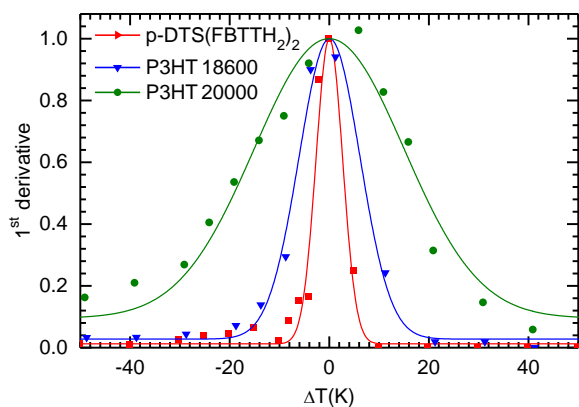
**Figure S5:** (a) Photoluminescence and (b) absorption spectra of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a 4.1·10<sup>-5</sup> M MTHF solution at different temperatures. The arrows indicate reducing temperature. For clarity of display, the spectra are separated into three distinct temperature ranges and the photoluminescence spectrum at 70 K in (a) is reduced in intensity by a factor 0.35.





**Figure S6:** The fluorescence decay curves of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a 4.1·10<sup>-5</sup> M MTHF solution at (a) 295 K, (b) 200 K, (c) 100 K and (d) 50 K with detection of 685 nm (1.81 eV), 700 nm (1.77 eV) and 725 nm (1.71 eV). The lifetime of each decay curve is shown in the spectra.

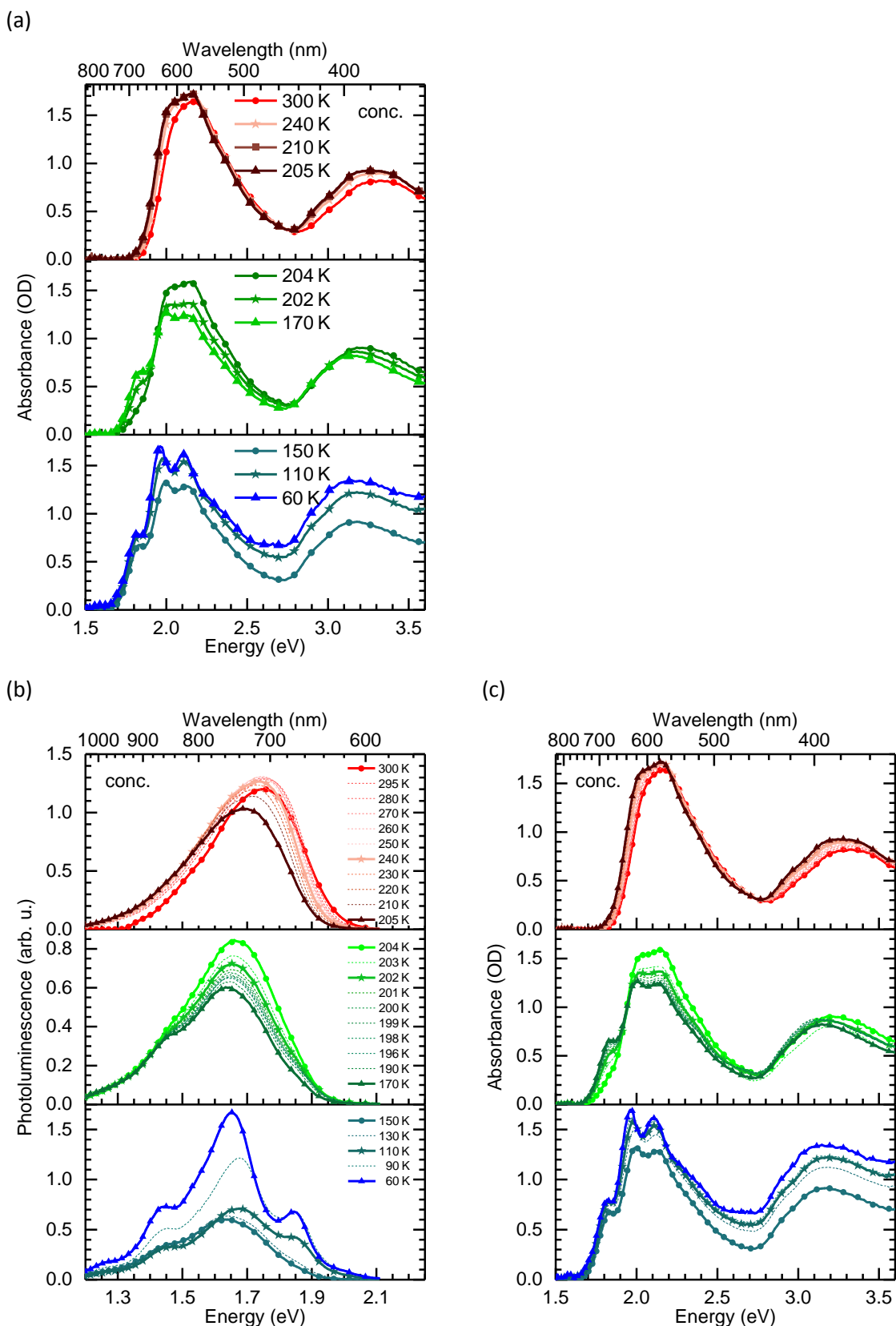
The fluorescence decay curves of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a more dilute solution, were acquired using the time-correlated single photon counting (TCSPC) setup PicoHarp 300 from PicoQuant. The lifetimes were acquired applying a monoexponential fit to the decay curves.



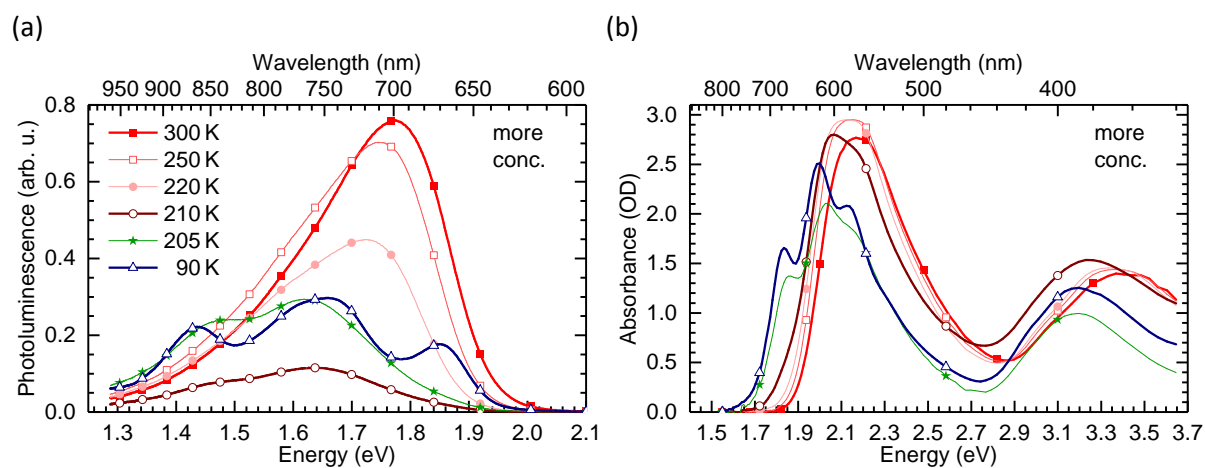
**Figure S7:** First derivative of the fraction of aggregates plotted against relative temperature for p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (PDI = 1, FWHM = 6 K), P3HT 18600 (PDI = 1.16, FWHM = 14 K) and P3HT 20000 (PDI = 2, FWHM = 35 K), along with Gaussian fits to the data.

The original data in Figure S7 are taken from Figure 3d of the manuscript, and from ref <sup>4</sup>.

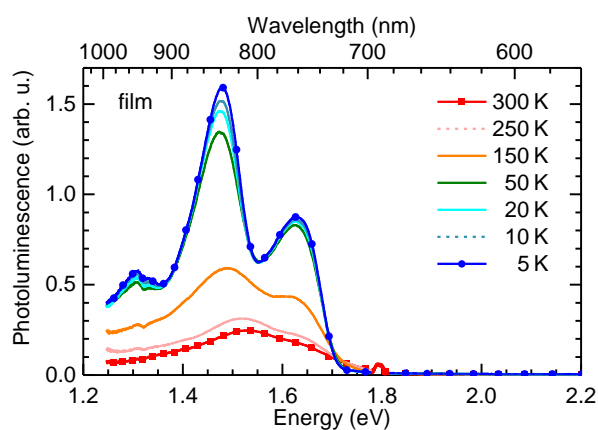
The following figures are merely included for ease of reference, in case they are useful to the reader.



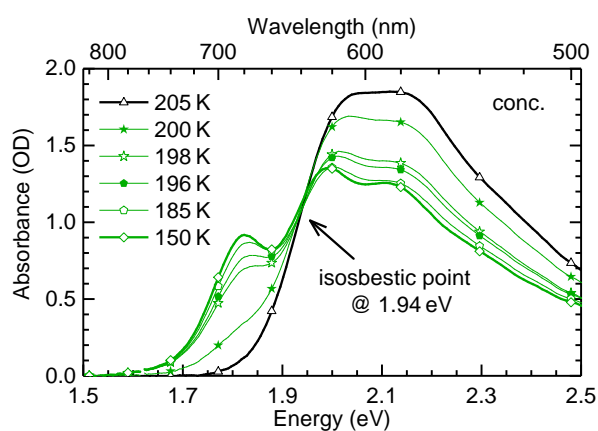
**Figure S8:** (a,c) Absorption and (b) photoluminescence spectra of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> taken in a  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution at different temperatures, measured in fine temperature steps and over a broad energy range. For clarity of display, the spectra are separated into three distinct temperature ranges.



**Figure S9:** (a) Photoluminescence and (b) absorption spectra of  $p\text{-DTS}(\text{FBTTH}_2)_2$  taken in a higher concentrated ( $c = 4.1 \cdot 10^{-4}$  M) MTHF solution at different temperatures.



**Figure S10:** Photoluminescence spectra of  $p\text{-DTS}(\text{FBTTH}_2)_2$  in a thin film at different temperatures.



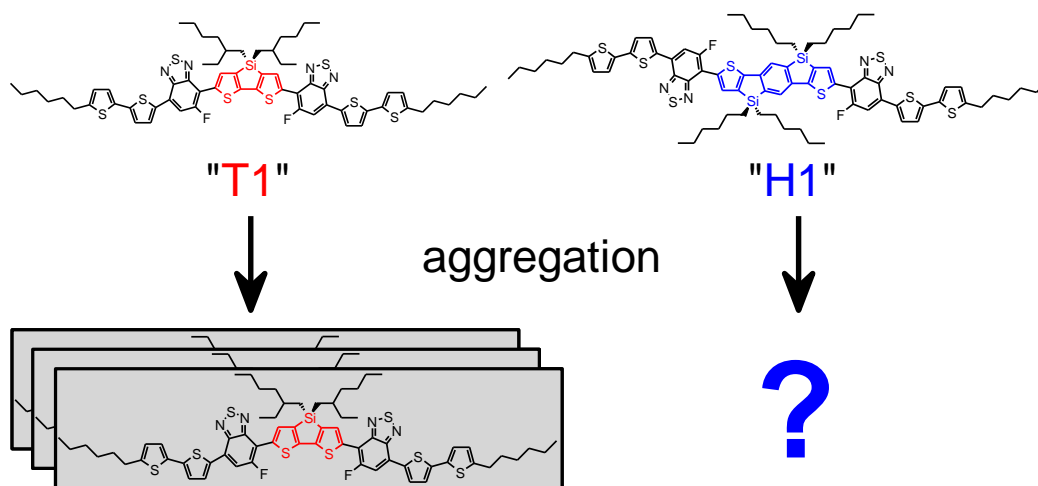
**Figure S11:** Absorption spectra of  $p\text{-DTS}(\text{FBTTH}_2)_2$  taken in  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution at temperatures between 205 K and 150 K (at the order-disorder transition) forming an isosbestic point at 1.94 eV.

## References

1. Ho, P. K. H.; Kim, J. S.; Tessler, N.; Friend, R. H. Photoluminescence of Poly(p-phenylenevinylene)-Silica Nanocomposites: Evidence for Dual Emission by Franck-Condon Analysis. *Journal of Chemical Physics* **2001**, *115*, 2709-2720.
2. Scharsich, C.; Lohwasser, R. H.; Sommer, M.; Asawapirom, U.; Scherf, U.; Thelakkat, M.; Neher, D.; Köhler, A. Control of Aggregate Formation in Poly(3-hexylthiophene) by Solvent, Molecular Weight, and Synthetic Method. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, *50*, 442-453.
3. Spano, F. C.; Silva, C. H- and J-Aggregate Behavior in Polymeric Semiconductors. *Annual Review of Physical Chemistry* **2014**, *65*, 477-500.
4. Panzer, F.; Bäessler, H.; Lohwasser, R.; Thelakkat, M.; Köhler, A. The Impact of Polydispersity and Molecular Weight on the Order-Disorder Transition in Poly(3-hexylthiophene). *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2742-2747.



#### 4.4. Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>



Axel Bourdick, Markus Reichenberger, Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan,  
Thuc-Quyen Nguyen, Anna Köhler und Stephan Gekle

Eingereicht in

*Journal of the American Chemical Society*





Submitted to Journal of the American Chemical Society

**Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules  
p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>**

Axel Bourdick<sup>1</sup>, Markus Reichenberger<sup>2</sup>, Anna Stradomska<sup>3</sup>, Guillermo C. Bazan<sup>4</sup>,  
Thuc-Quyen Nguyen<sup>4</sup>, Anna Köhler<sup>2,5</sup> and Stephan Gekle<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Biofluid Simulation and Modeling, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>2</sup> *Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>3</sup> *School of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ (United Kingdom)*

<sup>4</sup> *Departments of Chemistry and Biochemistry and Materials, Center for Polymers and Organic Solids, University of California in Santa Barbara, California 93106 (United States)*

<sup>5</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

*\*Corresponding Author: stephan.gekle@uni-bayreuth.de*

**Abstract**

We investigate the aggregation behavior of the donor-acceptor molecules p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("H1") and p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("T1"). Using optical spectroscopy we find that, in contrast to T1, the H1 molecule does not form aggregates in solution, even at high concentrations and low temperature. Free energy molecular dynamics (MD) simulations based on force-fields derived from quantum-mechanical density functional theory fully reproduce this difference. Using MD we reveal the existence of two distinct aggregation pathways for T1, one in which molecules are arranged oppositely and one in which they are arranged in parallel. For H1, there exists only a single aggregation pathway which, however, is observed very rarely thus explaining the absence of aggregation features in the experimental spectra by a kinetic hindrance effect. Interestingly, we show that this kinetic effect is not due to the lengthy carbon side chains. Finally, H1 aggregates are observed experimentally in thin films, again in agreement with the single aggregation pathway in MD simulations.

## Introduction

Organic Photovoltaics has become an important field of research in the last decades. In the past, organic bulk heterojunction solar cells have been made mostly with a conjugated polymer as the donor and a fullerene derivative as the acceptor.<sup>1</sup> Recent research, however, could show promising results in the operation of organic solar cells, in which soluble small molecules are used as the donor component.<sup>2-9</sup> High efficiencies of more than 10% are reported in ternary blends involving those molecules.<sup>10</sup> In comparison to conjugated polymers, the well-defined molecular weight, ease of purification and processing and a high degree of crystallinity in small molecules open up a much potential for industrial applications.<sup>3, 11-16</sup>

One widely studied system, which has proven to be particularly suitable for the design of organic solar cells, is the soluble small molecule 7,7'-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole], which has the short name p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and is also called "T1".<sup>3</sup> T1 is made of alternating donor (D) and acceptor (A) units, resulting in a D-A-D-A-D structure. Such molecular designs have been shown to cover a broad spectral range and lead to high power conversion efficiencies in organic solar cells.<sup>17-22</sup> In addition to the spectral absorption range of the material, the properties of an organic device depend crucially on the processing conditions and the resulting film morphology.<sup>8, 23</sup> Recently, it has been shown that T1 strongly aggregates in solution and can form a crystalline film by spin-coating.<sup>8, 24-27</sup>

In addition to T1, the soluble donor-acceptor type small molecule benzo[1,2-b:4,5-b]bis(4,4'-dihexyl-4H-silolo[3,2-b]-thiophene-2,2'-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[c][1,2,5]thiadiazole, which has the short name p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or "H1", was designed. H1 exhibits an even wider band gap and can be used to manufacture bulk heterojunction solar cells with a higher open circuit voltage (0.91 V) compared to T1.<sup>9</sup> In contrast to T1, a film of H1 is typically quenched into an amorphous state so that a solvent additive is needed to promote the crystallization.<sup>27</sup> Interestingly, the aggregation behaviour of H1 in solution has not been studied to date.

In this work, we use absorption and emission spectroscopy in combination with molecular dynamics (MD) simulations and time-dependent density functional theory (TD-DFT) calculations to investigate the aggregation processes of T1 and H1 in solution and during spin-coating. We find that H1 exhibits a significantly different aggregation behaviour than the previously studied T1. T1 builds aggregates in solution, whereas optical experiments demonstrate the absence of H1 aggregates in solution. However, aggregates of H1 can be observed in a spin-cast film, especially when promoted by using a solvent additive. For both T1 and H1, we conduct MD simulations based on DFT-derived force fields which are able to reproduce the experimentally found (non-)aggregation of T1 (H1) in solution. Free-energy surfaces derived from the MD simulations show that T1 can aggregate in different

geometrical conformations and that aggregation of H1 is in principle possible, but appears to be kinetically hindered in solution. Interestingly, this behaviour persists even when completely removing the carbon side chains.

## Experimental Methods

### *Sample preparation*

7,7'-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4*H*-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole], i.e. T1, was prepared as reported in ref.<sup>28</sup> and benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis(4,4'-diethyl-4*H*-silolo[3,2-*b*]thiophene-2,2'-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole, i.e. H1, as reported in ref.<sup>9</sup> respectively. For measurements taken in solution, we prepared (i) 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) solutions at a concentration of  $1.6 \times 10^{-4}$  M (0.2 g/l) for T1 and  $3.5 \times 10^{-4}$  M (0.5 g/l) for H1, (ii) MTHF solutions at a concentration of  $4.1 \times 10^{-5}$  M for T1 and  $7.0 \times 10^{-6}$  M for H1, and (iii) hexane solutions at  $1.0 \times 10^{-4}$  M for T1 and  $8.4 \times 10^{-5}$  M for H1. For spin-coating thin films, solutions were made out of chlorobenzene (CB) at a concentration of  $6.6 \times 10^{-3}$  M (8 g/l) for T1 and  $5.6 \times 10^{-3}$  M (8 g/l) for H1. In general, the solutions were prepared by stirring for several hours at around 50°C, to completely dissolve the material, except for the hexane solutions, where we first dissolved the molecules in a very small amount of MTHF (1% of the total final solution) before adding hexane. We measured these solutions always immediately after preparation, where all the material seemed to be dissolved and the solution was clear. For spectroscopic measurements, solutions were filled into a 1 mm fused silica cuvette. Films were prepared on Spectrosil B quartz substrates by spin-coating out of a 80°C hot solution at 800 rpm for 60 s or, for in situ time resolved UV/Vis absorption spectroscopy, by spin-coating a solution at about 300 rpm for 60 s at 275 K.

### *Absorption and emission measurements*

Temperature dependent absorption and photoluminescence measurements in MTHF solutions and films, in a temperature range between 400 K and 5 K, were carried out with a home-built experimental setup consisting of a temperature controlled continuous flow helium cryostat from Oxford Instruments, a Xenon-lamp as light source for absorption measurements, two correlated monochromators, one before and one after the sample, a continuous-wave diode laser from Coherent at 405 nm (3.06 eV) for photoluminescence measurements and a silicon diode connected to a lock-in-amplifier as detection unit. The emission spectra were corrected for the transmission of the setup. Absorption and emission spectra were recorded successively at the same temperature and sample spot. The sample cooling was done in steps with a waiting time of 20 minutes after each temperature was reached. The spectra are corrected for changes in absorption or scattering upon lowering

the temperature.<sup>24</sup> For absorption and emission measurements in hexane solution at room temperature, a Cary 5000 UV/Vis spectrometer from Varian and a FP-8600 spectral photometer from Jasco were utilized. For emission measurements, the samples were excited at 3.06 eV (405 nm) photon energy. We obtained absorption spectra taken during spin-casting in air using a home-built setup, which consists of a white light LED as light source inside a spin-coater and an attached detection unit (a charge-coupled device camera from Andor-Solis in kinetic mode with a fiber-coupled MS125 spectrograph from Oriel Instruments in front) that takes one picture every 60 ms.

### *Quantum chemical calculations*

Quantum chemical calculations were carried out analogous to ref.<sup>24</sup>. Ground state geometry optimization was performed using density functional theory (DFT), while the vertical excitations and the optimization of the geometry of the first excited state were performed using time-dependent density functional theory (TD-DFT). All calculations were performed with Gaussian09 revision D.01 program.<sup>29</sup> The long-range corrected functional CAM-B3LYP<sup>30</sup> was used, together with 6-31G\*\* basis set, as the previous studies demonstrated that it accurately describes properties of similar molecules.<sup>25, 31</sup> In all calculations the alkyl chains were replaced by methyl groups. No symmetry constraints were imposed on the ground state nor on the excited state geometry. Influence of the solvent (tetrahydrofuran) was modelled using polarizable continuum media model, using the integral equation formalism (IEFPCM). For geometry optimizations, the equilibrium solvation was used, while for the vertical excitations from the ground state a state-specific non-equilibrium solvation was used, where the slow (rotational) component of the solvent response was calculated for the ground state, and only the fast (electronic) contribution was calculated for the excited state.<sup>32-33</sup>

### *Molecular dynamics simulations*

Molecular dynamics simulations were performed with Gromacs<sup>34</sup> using the Gromos 53a6 force field<sup>35</sup>. The structure files of T1 and H1 were created with JME<sup>36</sup> and Avogadro<sup>37</sup>. Based on these, a first set of force field files was calculated using the *Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository*<sup>38</sup> for T1<sup>39</sup> and H1<sup>40</sup> to get a template based model of the non-bonded interactions. Charges and potential energy surfaces (PES) of the dihedrals were then taken from quantum chemical calculations (without side chains) and incorporated into the force field models. Force fields for the full molecules including side chains were built using data from the ATB database for the side chains and stitching them together with the main part. The charges at the boundary were adjusted to ensure a vanishing net charge. The force field and structure files for the solvent MTHF were taken from the ATB Database<sup>41</sup>. For the simulations, united-atom force field topologies were used

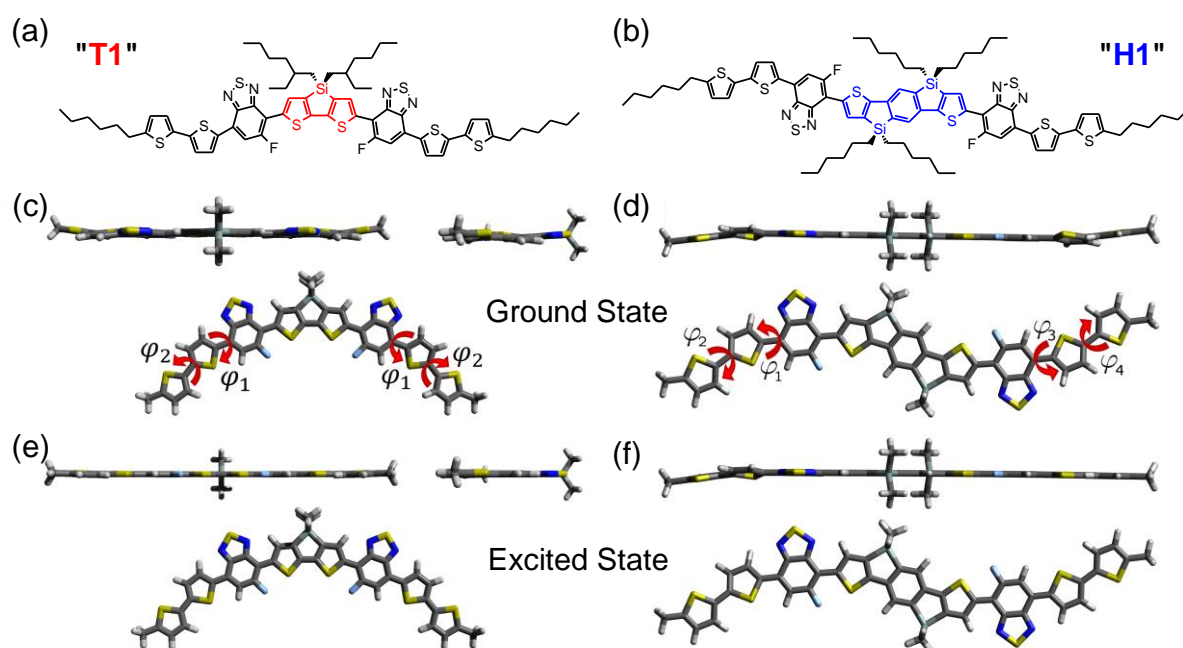
and the visual analysis of the molecular structure and trajectories was carried out with VMD<sup>42</sup>.

Umbrella sampling<sup>43</sup> was used for the free energy calculations. The systems contained two solute molecules in a rectangular box solvated in MTHF. Between 1000 and 1700 solvent molecules were used. The distance between the center of mass of the solute molecules was chosen as the reaction coordinate. Configurations along this pathway were obtained with the Gromacs pull code. In all cases, we start with a random configuration at high distances, near half of the box length and then squeeze the molecules together while cutting out snapshots of the sampling at given distances to generate the starting configurations used for umbrella sampling. After equilibration of the umbrella windows, the simulations were conducted as NPT ensembles. The spring constants used can be found in the supporting information. The free energy was then calculated with the *Weighted Histogram Analysis Method*<sup>44</sup>, which is implemented in Gromacs as *gmx wham*. For the free energy simulations, we used a typical simulation time of 80 ns per umbrella window and between 30 and 40 windows with a spacing between 0.3 nm and 0.6 nm. For the model of T1 with side chains we sampled the reaction coordinate with 19 simulations, each time using a different starting configuration, which were then combined to a resulting free energy representing the whole phase space. For T1 without side chains as well as for H1 with and without side chains, we used 12 different simulations. For the free energy graphs presented in Figure 4, which sample a subset of the available configurational phase space and the ones at lower temperatures, longer simulation times and more umbrella windows were used. Further details are given in the supporting information. Calculations were performed locally and on the JURECA super computer of the Jülich Supercomputing Centre.<sup>45</sup>

## Results and Discussion

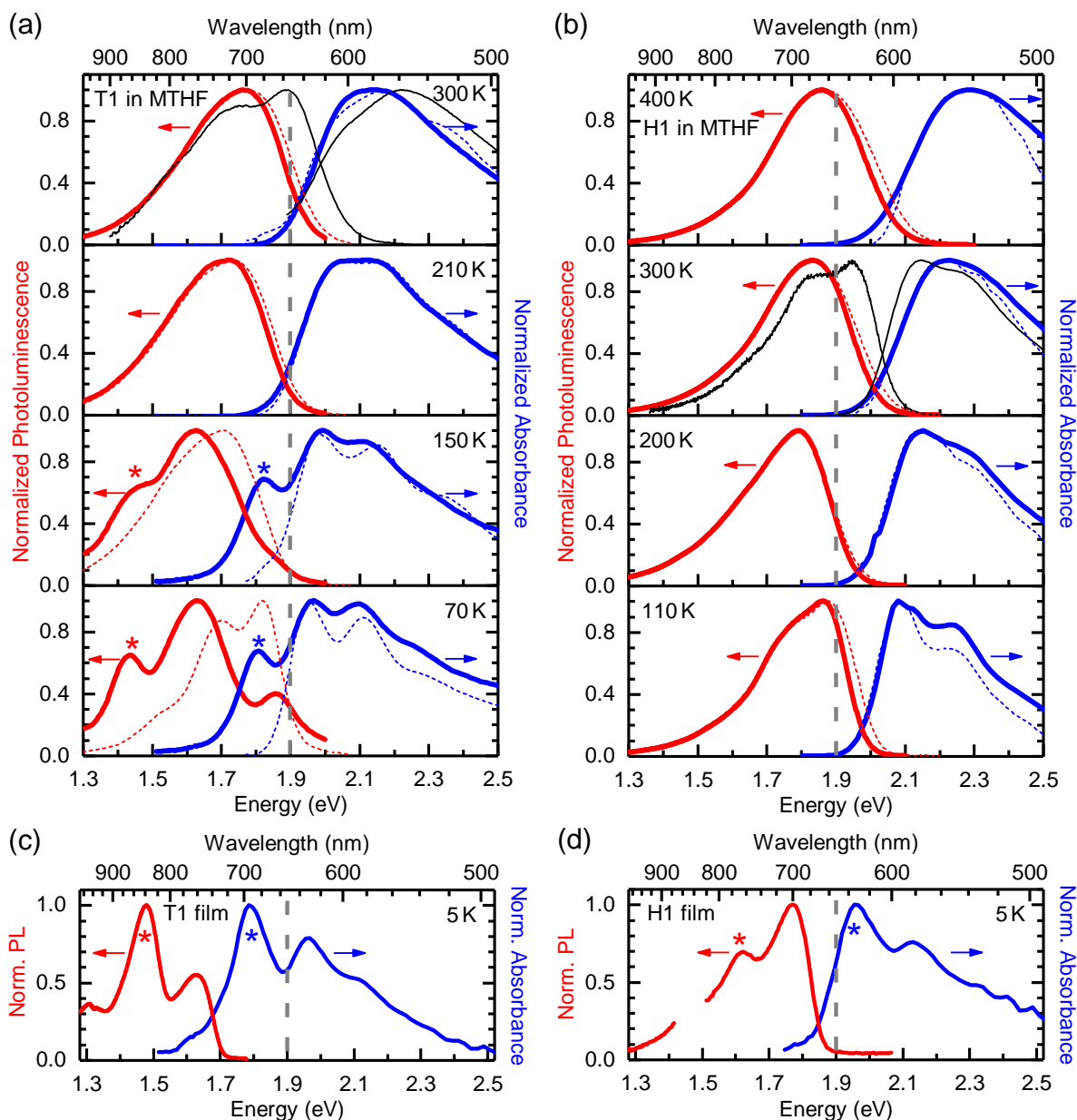
Figure 1 shows the chemical structures and quantum chemical calculations in tetrahydrofuran (THF) solution for the donor-acceptor type molecules T1 and H1. H1 has a longer central donor unit and more side chains compared to T1 (see coloured structures in Figures 1a,b). Quantum chemical calculations for the donor-acceptor type molecules in tetrahydrofuran (THF) solution show that the ground state geometry of T1 is quite planar, without torsion between the central dithienosilole (DTS) donor and the fluorobenzothiadiazole acceptor. A small torsion angle  $\varphi_1$  of about 12° exists between the fluorobenzothiadiazole acceptor and the dithiophene donor, and a torsion angle  $\varphi_2$  of about 18° prevails between the two thiophenes (Figure 1c).<sup>24</sup> The ground state geometry of H1 is also quite planar without torsion between the central silaindacenodithiophene (SIDT) donor and the fluorobenzothiadiazole acceptor. The torsion angles  $\varphi_1$  and  $\varphi_3$  between the fluorobenzothiadiazole acceptor and the dithiophene donor on each side are about 12°. The torsion angles  $\varphi_2$  and  $\varphi_4$  between the two thiophenes on each side are about 17°

(Figure 1d). The relaxed excited state geometry of T1 in THF is calculated to be entirely flat (Figure 1e)<sup>24</sup> and so is the relaxed excited state geometry of H1 in THF, except on one side. There, the torsion angles  $\varphi_1$  between the fluorobenzothiadiazole acceptor and the dithiophene donor, and  $\varphi_2$  between the two thiophenes remain about the same as in the ground state geometry (Figure 1f). Here we note that it is surprising that the relaxed excited state geometry of H1 is asymmetric. As the DFT calculations show, the geometry of the excited molecules does not change significantly as compared to their ground state. Based on these observations, the force fields for the MD simulations were built to model the ground state (see Methods) but can be considered representative for the excited state as well.



**Figure 1:** Structures of the molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("T1", on the left) and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ("H1", on the right): (a,b) schematic chemical monomer structures and (c-f) quantum-chemical calculations for the molecules in THF solution. In detail: (c,d) ground state geometry, with  $\varphi_1 = 11.9^\circ$  and  $\varphi_2 = 17.5^\circ$  for T1 and  $\varphi_1 = \varphi_3 = 11.6^\circ$  and  $\varphi_2 = \varphi_4 = 17.4^\circ$  for H1, as well as (e,f) relaxed first excited state geometry, with  $\varphi_1 = 0.4^\circ$  and  $\varphi_2 = 3.1^\circ$  for T1 and  $\varphi_1 = 10.7^\circ$ ,  $\varphi_2 = 17.3^\circ$ ,  $\varphi_3 = 0.1^\circ$  and  $\varphi_4 = 0.0^\circ$  for H1, in side and top views. Parts of pictures (c,e) are taken from ref.<sup>24</sup>.

The evolution of the absorption and emission spectra upon cooling a MTHF solution of T1 (Figure 2a) at two different concentrations,  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M and  $4.1 \cdot 10^{-5}$  M, is discussed in detail in ref.<sup>24</sup>. We shortly summarize their main findings in order to allow a clear comparison with H1 below: (i) Upon cooling, the absorption spectra show a bathochromic shift and a more resolved vibronic structure. This is attributed to a gradual freezing out of the rotational dynamics of the molecules. (ii) The emission spectra lack vibrational structure. This is attributed to interactions between the excited T1 and the moderately polar solvent



**Figure 2:** Normalized photoluminescence (red lines) and absorption (blue lines) spectra of (a,c) T1 and (b,d) H1, (a,b) taken in a MTHF solution and (c,d) in the thin film, spin-cast from a CB solution, at different temperatures. In parts a and b, the solid lines belong to a more concentrated solution ( $c = 1.6 \cdot 10^{-4}$  M for T1 and  $c = 3.5 \cdot 10^{-4}$  M for H1) and the dashed lines belong to a more dilute solution ( $c = 4.1 \cdot 10^{-5}$  M for T1 and  $c = 7.0 \cdot 10^{-6}$  M for H1). At 300 K, the spectra taken in hexane solution are also indicated (black lines). The vertical grey dashed lines at 1.9 eV are a guide to the eye. The red and blue stars highlight spectral features of aggregates. Parts of picture (a) are taken from ref. <sup>24</sup>.

MTHF that stabilizes emission from a charge-transfer state. (iii) In a solution of the non-polar solvent hexane at room temperature, the emission shows vibrational structure and is not shifted to the red spectral range, since the interactions between the solute and the solvent molecules do not occur (thin black lines in Figure 2a). (iv) Below the glass transition temperature of MTHF at 137 K, the matrix of solvent molecules is frozen. As a

result, the emission spectrum shifts to an energetic position comparable to the hexane solution. Findings (i)-(iv) apply for both concentrations investigated. (v) In the more concentrated MTHF solution of T1 (thick solid lines in Figure 2a) a disorder-order transition sets in at temperatures lower than 205 K, so that aggregates of T1 form that coexist with the dissolved monomers. As a result, emission from aggregates superimposes on the emission from monomers in the more concentrated MTHF solution of T1. The spectral features due to the aggregates are indicated by stars. Particularly evident are an additional absorption peak centered at about 1.8 eV and an additional shoulder in emission near 1.4 eV.

Figure 2b shows the temperature-dependent photoluminescence and absorption spectra of H1 in MTHF solution of two different concentrations,  $3.5 \cdot 10^{-4}$  M and  $7.6 \cdot 10^{-6}$  M. Comparison of the more dilute solution of H1 to the more dilute solution of T1 shows the same spectral behavior which is solely due to monomers, as described in detail for T1 in ref. <sup>24</sup>. While for T1, the absorption and emission spectra at the two concentrations coincide above the critical temperature of 205 K, yet additional features appear due to the formation of ordered, aggregated structures below 205 K, this is not the case for H1. H1 in MTHF solution shows virtually the same absorption and emission spectra at the higher concentration than at the lower concentration. From this we infer that H1 – in contrast to T1 – does not form ordered structures (“aggregates”) in solution, even at high concentration and low temperature.

We next focus on studying aggregation of T1/H1 in thin films produced by spin-coating (Figures 2c,d). A thin film of T1 at 5 K shows absorption and emission spectra that are dominated by the transitions on the ordered, electronically interacting structures that we refer to as “aggregates”.<sup>24</sup> This is, for example, evident by the bathochromic shift of the well-structured thin film spectra compared to the spectra in the more dilute MTHF solutions, as well as by the coincidence of the thin film spectral features with the aggregate spectral features in the more concentrated solution, as indicated by the stars. Similar to T1, some structure and a bathochromic shift compared to the solution spectra are also observed in the thin film spectra of H1 at 5 K (Figure 2d). This suggests that H1 may form aggregates in a thin film, yet not in a solution. In fact, ordered structures of H1 have previously been reported in films of H1, whereas attempts to obtain single crystals out of solution have been unsuccessful.<sup>9, 27</sup>

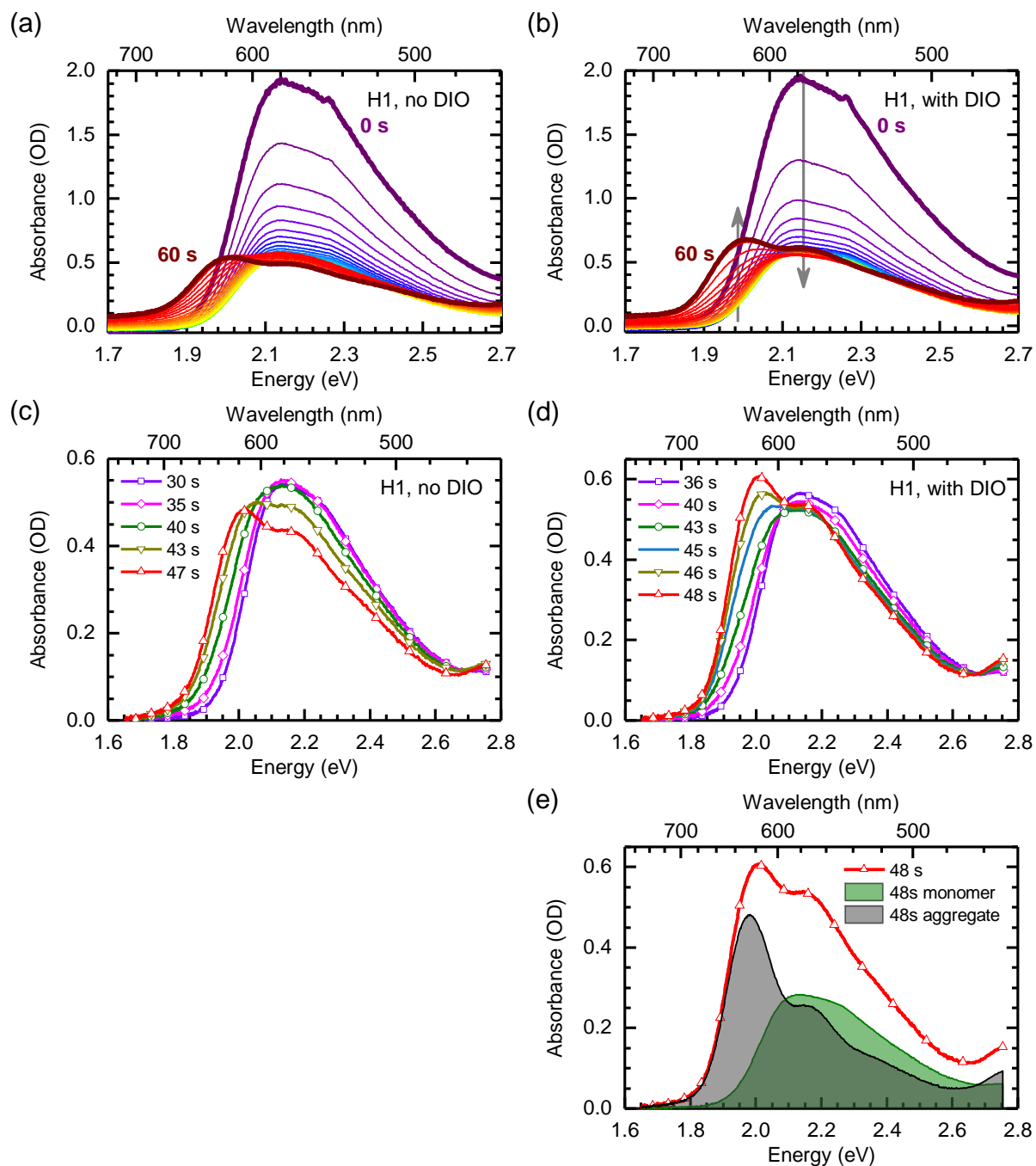
To address the formation of aggregates in thin films, we investigate the spectral changes during film formation time-resolved in-situ UV/Vis absorption measurements. Figure 3 shows the absorption spectra of H1 taken at different times during spin-coating from an 8 g/l chlorobenzene solution at 275 K. The spectral changes we observe follow the pattern seen previously during in-situ absorption measurements.<sup>23, 46</sup> Initially, we observe a broad spectrum centered at around 2.15 eV that, by comparison with Figure 2b, can be assigned to the disordered, non-aggregated molecules. The optical density of this absorption reduces during the first about 30 s while the shape remains unchanged. We attribute the reduction



of absorption to material loss. The transformation from a “liquid” to a “solid” film takes place between 30 s and 47 s from start of spin-coating and is detailed in Figure 3c. The absorption spectra continuously acquire more structure and seem to shift to lower energies upon solidification. From this data it is not clear if the bathochromic shift is due to dispersion, because the surrounding of the H1 molecules changes upon the transfer from the liquid solution to a solid film, or due to aggregation, where we would have a superposition of dispersion and resonance interaction between the H1 molecules. In particular, it is not possible to distinguish whether the entire spectrum shifts to the red spectral range while acquiring more resolution, or whether the peak at 2.15 eV reduces while a peak at 2.0 eV emerges.

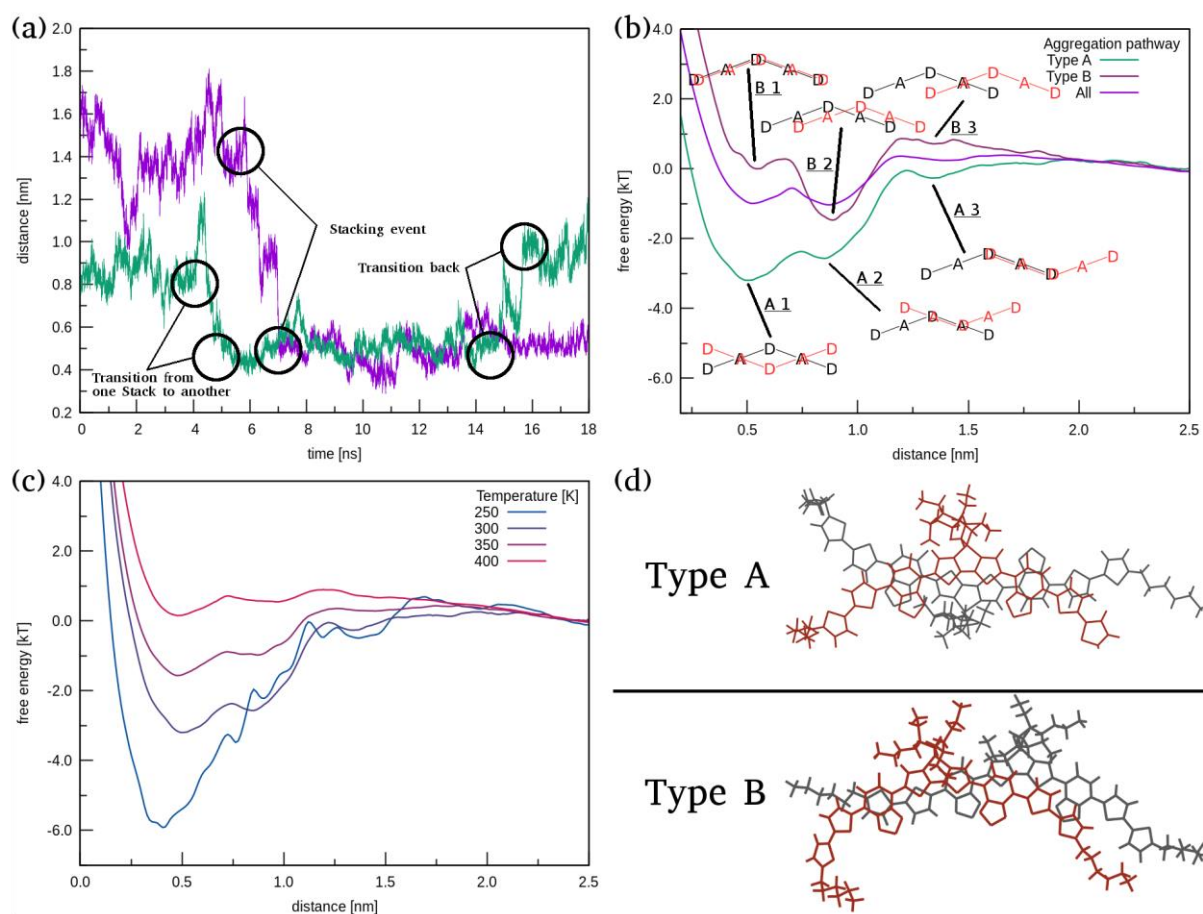
This becomes clearer when comparing the absorption spectra in Figures 3a,c with the ones in Figures 3b,d, where a small amount of the high boiling point solvent additive diiodooctane (DIO) was added to the solution before spin-coating. Here, it is evident that the peak at 2.0 eV increases while the peak at 2.15 eV changes only little. Moreover, there is an isosbestic point at about 2.1 eV, indicating a direct transformation from a disordered to an ordered conformation. Evidently, dimers or larger aggregates of H1 form. Evidently, the high-boiling point additive DIO promotes the aggregation of H1, consistent with the observations of Love et al.<sup>9</sup>, Abdelsamie et al.<sup>27</sup> and with reports for polymers like poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)<sup>23</sup>. The data of Figure 3d can be employed to differentiate between the absorption spectrum of the disordered H1 molecules and that of the ordered, interacting H1 molecules, as shown in Figure 3e. For this, the spectrum at 36 s is suitably normalized and subtracted from the spectrum at 48 s, and the resulting difference spectrum is assigned to the aggregate absorption. While there is a certain degree of freedom in how to normalize the monomer spectrum, so the ratio between the 0-0 and the 0-1 peak in the aggregate can vary (see Figure S1 in the supporting information), the resulting shape always indicates a more J-like than H-like character. The absence of aggregates is further confirmed by site-selective measurements of H1 in the more concentrated solution at different temperatures (see Figure S2 in the supporting information). Further details, in particular for different film preparation techniques, are given in the supporting information (Figure S3). These changes in experimental protocol do not significantly affect the resulting spectra.

Concluding the experimental part of this study, we have shown that in a solution of the molecule H1, in contrast to T1, a disorder-order phase transition cannot be induced and H1 does not aggregate, even at high concentration and low temperature. In contrast, during film formation, when solvent molecules are removed and the concentration of H1 molecules is highly increased, aggregation happens and may finally lead to a crystalline film.



**Figure 3:** Absorption spectra of H1 taken every 1.16 s from 0 s to 60 s during spin-coating a chlorobenzene solution (a) without and (b) with 0.4% of DIO at 275 K, along with some of the associated absorption spectra in the transition range (c) between 30 s and 47 s for H1 without DIO and (d) between 36 s and 48 s for H1 with DIO, set to zero at 1.65 eV to account for scattering. The grey arrows indicate the evolution of the absorption spectra with time. (e) Absorption spectrum of an H1 film with DIO at 48 s, taken from part b, separated into contributions attributed to monomers and aggregates.

In the following we use molecular dynamics (MD) simulations based on DFT-derived force fields to investigate why the aggregation behavior of H1 differs so drastically from T1 in solution. In Figure 4a we show the center-of-mass distance between two T1 molecules in MTHF at room temperature as a function of time. Two representative simulations are shown. At first, the distance fluctuates randomly due to thermal noise until the two molecules start attracting each other and form an aggregate, which usually happens on the timescale of nanoseconds. At room temperature it is also possible for the formed stacks to break up again or change between different stacking distances.



**Figure 4:** (a) Examples of aggregation simulations of two T1 molecules in a MTHF environment at room temperature, used to visualize the aggregation process, and (b) the free energy calculated by umbrella sampling. Part a shows two different reaction pathways as a subset of the possible configurational phase space, type A (green line) and type B (purple line) aggregation, together with the total free energy of the whole phase space in part b. Feasible structures of the aggregates are shown schematically. (c) Free energy as a function of temperature for type A aggregation. (d) VMD snapshot of the lowest energy configurations for the aggregates of type A and type B aggregation.

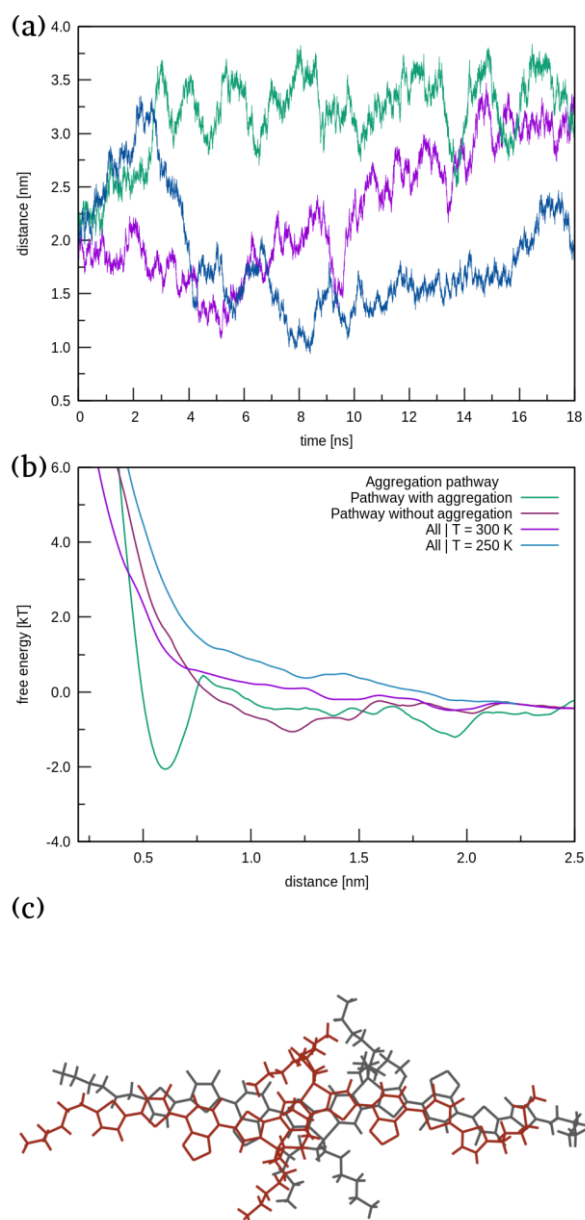
To gain a better understanding of the stacking process we calculate the free energy as function of distance (averaging over 19 starting configurations as detailed in the Methods

section) at room temperature with umbrella sampling as shown in Figure 4b. Two clear minima at 0.5 nm and 0.8 nm are observed which can also be seen in the time trajectories of Figure 4a. The two minima have the same energy difference of about 1 kT in comparison to large distances.

A more detailed analysis of the aggregation process reveals that the system can undergo two distinct stacking pathways (see Figure S7a in the supporting information). The free energy for both cases is shown as a in figure 4b. We name both pathways in accordance to the nomenclature of the observed crystal structures in ref. <sup>26</sup>. Type A denominates the case in which the molecules are oriented opposite to each other, whereas they are oriented in the same direction during a type B aggregation. Type A aggregation exhibits a global minimum at 0.50 nm with an energy difference of 3.20 kT, which is small enough for the stack to disintegrate spontaneously due to thermal fluctuations, a behavior which can be also seen in the aggregation simulations of figure 4a. The pathway shows two additional minima, one at 0.70 nm with an energy difference of 2.5 kT and one at 1.40 nm with an energy difference of 0.50 kT. Type B aggregation shows minima at the same distances but in contrast to type A aggregation the deepest minimum for this reaction pathway is the one at 0.70 nm. The overall energy gain from a type A aggregation is larger than from a type B aggregation. For all minima, the corresponding structures of the aggregates are shown schematically in Figure 4b. The corresponding structure with the lowest energy is depicted enlarged in Figure 4d for both pathways. The overlap between the two molecules in each sketch shows which parts are stacking.

We proceed to investigate the temperature dependence of the free energy of a type A aggregation in T1, the result of which is displayed in Figure 4c. Here, we start sampling of the reaction pathway with the system aggregated in a type A conformation and then pull the molecules apart to ensure to sample the type A pathway. We chose this pathway because it is energetically more favored at room temperature and a sampling of the whole phase space is computationally expensive, especially at lower temperatures. At higher temperatures the minima become less pronounced, with the global one showing an energy difference of 1.50 kT at 350 K. At 400 K, the minima basically vanish and no aggregation is expected. At room temperature, a clear minimum is observed with an energy difference of about 3 kT. At the lowest investigated temperature of 250 K the energy gain from aggregation reaches 5.80 kT hinting at significant aggregation behavior. The increased tendency to form aggregates upon decreasing the temperature fully agrees with the experimental results.

We next investigate the aggregation behavior of H1 with MD simulations. Three representative examples of aggregation simulations are depicted in Figure 5a. Two H1 molecules are placed in a box of MTHF and the center-of-mass distance of the molecules is displayed as function of time. No spontaneous aggregation is observed in a total simulation



**Figure 5:** (a) Example of aggregation simulations of two H1 molecules in a MTHF environment at room temperature and (b) the free energy calculated by umbrella sampling. Three different reaction pathways as a subset of the possible configurational phase space are displayed in part a – one in which the molecules can form an aggregate (blue line) and two others in which they do not form an aggregate – together with the total free energy of the whole phase space in part b, where a pathway with (green line) and without (brown line) aggregation is shown together with pathways at 300 K (purple line) and at 250 K (blue line). (c) VMD snapshot of the aggregate structure corresponding to the minimum in part b.

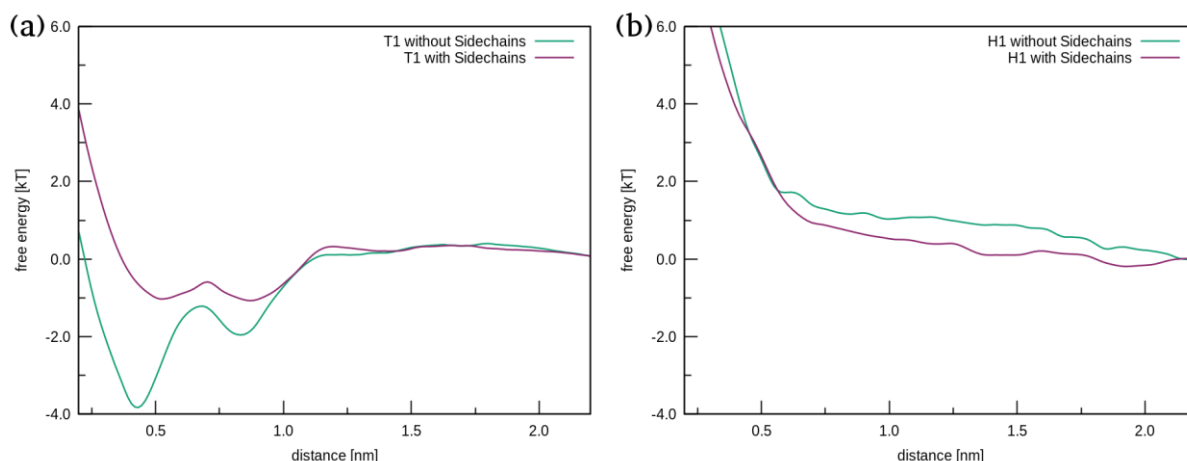
time of about 0.5  $\mu$ s (see supporting information). The distance between the two H1 molecules never drops below 1 nm. This behavior differs drastically from T1 (Figure 4a) which in systems of similar size typically aggregate within few nanoseconds.

Figure 5b shows the free energy of H1 in MTHF at room temperature (purple curve). In agreement with the experimental observations, the free energy for H1 does not exhibit any local minimum and thus reproduces the non-aggregation of H1 in solution. Similar to T1 above, the free energy curve of Figure 5b is obtained by combining 12 different starting configurations which are shown individually in Figure S7b of the supporting information.

Interestingly, there is a rare pathway (observed for one out of the 12 starting configurations, and reproduced as the green line in Figure 4b) exhibiting a pronounced minimum at a distance of 0.6 nm with an energy difference of 2 kT. This minimum proves that aggregation of H1 is in principle possible and energetically favorable. The observed minimum, however, has a very small attraction range: beyond 0.8 nm the energy surface is rather flat (and may even exhibit a kinetic barrier), which means that the two molecules must be very close to one another to experience an attractive force. The observed stack of H1 in MTHF is the same which forms if we just simulate two H1 molecules in a vacuum. Indeed, as shown in Figure 5c, the molecules have to be aligned in a very specific fashion to be able to slide on top of each other. Our MD simulations thus reveal that aggregation – although possible in principle – is kinetically hindered which explains why experiments in solution show no aggregates, but aggregates can form if the concentration is sufficiently high as is the case for thin films during spin-coating.

For T1, aggregation could be induced by lowering the temperature of the solution, both in experiment and in the simulation, while for H1, aggregation in solution is absent even at the lowest temperatures measured. To address this in our simulation, we calculate the free energy of H1 in solution at  $T = 250$  K, which is also depicted in Figure 5b. For this, we combined 10 different starting configurations, all of which only showed a repulsive behavior. The resulting free energy curve for  $T = 250$  K looks qualitatively similar to the one at  $T = 300$  K, indicating that aggregation of H1 is absent even at lower temperatures. Comparing the results for H1 in Figure 5b with the results for T1 in Figure 4b makes clear that the computational models for H1 and T1 exhibit a different aggregation behavior between the two compounds.

One possible reason for the different aggregation of T1 and H1 could be the hindrance of aggregation due to the presence of side chains. Both molecules have two hexyl groups attached to the outer donor units. However, T1 has only two 2-ethylhexyl groups attached to the central donor unit, whereas H1 possesses two pairs of hexyl groups located on opposing sides of the large central donor unit, resulting in a total of four carbon-hydrogen groups (Figure 1). The presence of the four side chains in H1 could hinder the aggregation because the side chains can get in between the molecules and prevent an attraction between the molecules. To investigate the influence of the side chains, we built a model for T1 and H1 without side chains by replacing each of them with short methyl groups. In Figure 6, we calculate the free energy of the molecules in MTHF at room temperature without side chains and compare the results to the calculation of the complete system above.



**Figure 6:** Free energy of (a) T1 and (b) H1 with (purple line) and without (green line) side chains at  $T = 300$  K in MTHF.

For T1 without side chains, the global minima become more pronounced with the energy difference increasing from 1 kT to 4 kT, which suggests that type A aggregation is more pronounced in this case. In addition, the positions of the minima shift to lower distances, suggesting that the molecules can approach more closely if side chains are removed. In contrast, for H1, the free energy curves do not show significant differences with or without side chains for H1. More specifically, in contrast to what might be intuitively expected, removal of the side chains does not lead to improved aggregation behavior of H1. Thus, the side chains are not the reason for the hindered aggregation of H1 in solution.

## Conclusion

We investigated the dynamical aggregation behavior of p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (“T1”) and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (“H1”) in solution and thin films using a combination of absorption and emission measurements with Molecular Dynamics simulations. The experimental results demonstrate a clear aggregation behavior of T1 in both, solution and film, whereas no aggregation can be observed for H1 in solution, even in highly concentrated solutions and at low temperature. Nevertheless, in a spin-cast thin film one can observe aggregates of H1 and the aggregation behavior is promoted by the use of a high boiling point solvent additive.

To explain the experimental findings, we conducted MD simulations based on force fields derived from quantum-chemical DFT simulations. The resulting free energy curves fully reproduce the experimentally observed contrast between aggregating T1 and non-aggregating H1 in solution. For T1, we identified two distinct aggregation pathways. Type A aggregation, in which molecules are aligned oppositely, is energetically more favored than

type B aggregation, in which molecules are oriented in the same direction. When lowering the temperature the strength of the aggregation and the attraction range of the T1 molecules increases, consistent with the experimental results. For H1, the free energy landscape does not exhibit local minima thus reproducing the non-aggregating behavior of this molecule. Nevertheless, there is a rare pathway in which the free energy exhibits a minimum showing that aggregation is possible in principle. The resulting structure corresponds to the stack observed in vacuum. The attraction range for this aggregate is however very small and it can only occur if the molecules obey a rather special alignment. This explains why aggregation of H1 is observed in highly concentrated films, but not in solution. Intuitively, one might expect that the bulky side chains of H1 are the reason for the non-aggregation in solution. Simulations during which these side chains were removed, however, clearly rule out this explanation.

## Acknowledgements

We gratefully acknowledge support from the German Science Foundation (DFG) through the Research Training Group GRK 1640 “Photophysics of Synthetic and Biological Multichromophoric Systems“, from the State of Bavaria through the Research Network “Solar Technologies go Hybrid“, and from the Hanns-Seidel-Stiftung through a stipend to MR by funds from the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF). G.C.B., and T.Q.N. thank the Department of the Navy, Office of Naval Research (Award No. N00014-14-1-0580) for support. T.Q.N. thanks the Camille Dreyfus Teacher Scholar Award. SG thanks the Volkswagen Foundation for financial support. We are grateful for computing time granted by the John von Neumann Institute for Computing (NIC) and provided on the supercomputer JURECA at Jülich Supercomputing Centre (JSC).

## Supporting Information

Figures S1-S3 contain: absorption spectrum of an H1 film spun from CB solution with DIO, differently separated into contributions of monomer and aggregate; PL spectra of T1 and H1 in MTHF solution at 295 K and 60 K for different excitation energies; absorption spectra of T1 and of H1 in CB solution, in a neat film, in a film spun from solution with DIO and in an annealed film; Figures S4-S7 and Tables T1-T10 contain detailed information on simulation models, general parameters, aggregation simulations and free energy simulations; Figures S8-S10 contain further simulation investigations on the influence of molecule stiffness and solvent shell on the aggregation of T1 and H1; Figure S11 shows natural transition orbitals for the first singlet excited state of T1 and H1.



## References

1. Thompson, B. C.; Fréchet, J. M. Polymer-fullerene composite solar cells. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 58-77.
2. Walker, B.; Kim, C.; Nguyen, T.-Q. Small Molecule Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells. *Chemistry of Materials* **2011**, *23*, 470-482.
3. Sun, Y.; Welch, G. C.; Leong, W. L.; Takacs, C. J.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells With 6.7% Efficiency. *Nature Materials* **2012**, *11*, 44-48.
4. Lin, Y.; Li, Y.; Zhan, X. Small Molecule Semiconductors for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4245-4272.
5. Mishra, A.; Bäuerle, P. Small Molecule Organic Semiconductors on the Move: Promises for Future Solar Energy Technology. *Angewandte Chemie - International Edition* **2012**, *51*, 2020-2067.
6. Huang, Y.; Kramer, E. J.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C. Bulk Heterojunction Solar Cells: Morphology and Performance Relationships. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7006-7043.
7. Takacs, C. J.; Sun, Y. M.; Welch, G. C.; Perez, L. A.; Liu, X. F.; Wen, W.; Bazan, G. C.; Heeger, A. J. Solar Cell Efficiency, Self-Assembly, and Dipole-Dipole Interactions of Isomorphic Narrow-Band-Gap Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16597-16606.
8. Love, J. A.; Proctor, C. M.; Liu, J.; Takacs, C. J.; Sharenko, A.; van der Poll, T. S.; Heeger, A. J.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q. Film Morphology of High Efficiency Solution-Processed Small-Molecule Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 5019-5026.
9. Love, J. A.; Nagao, I.; Huang, Y.; Kuik, M.; Gupta, V.; Takacs, C. J.; Coughlin, J. E.; Qi, L.; van der Poll, T. S.; Kramer, E. J., et al. Silaindacenodithiophene-Based Molecular Donor: Morphological Features and Use in the Fabrication of Compositionally Tolerant, High-Efficiency Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3597-3606.
10. Zhang, J.; Zhang, Y.; Fang, J.; Lu, K.; Wang, Z.; Ma, W.; Wei, Z. Conjugated Polymer-Small Molecule Alloy Leads to High Efficient Ternary Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 8176-8183.

11. Walker, B.; Tomayo, A. B.; Dang, X. D.; Zalar, P.; Seo, J. H.; Garcia, A.; Tantiwivat, M.; Nguyen, T.-Q. Nanoscale Phase Separation and High Photovoltaic Efficiency in Solution-Processed, Small-Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3063-3069.
12. Bürckstümmer, H.; Tulyakova, E. V.; Deppisch, M.; Lenze, M. R.; Kronenberg, N. M.; Gsanger, M.; Stolte, M.; Meerholz, K.; Würthner, F. Efficient Solution-Processed Bulk Heterojunction Solar Cells by Antiparallel Supramolecular Arrangement of Dipolar Donor-Acceptor Dyes. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, *50*, 11628-11632.
13. Lee, O. P.; Yiu, A. T.; Beaujuge, P. M.; Woo, C. H.; Holcombe, T. W.; Millstone, J. E.; Douglas, J. D.; Chen, M. S.; Fréchet, J. M. J. Efficient Small Molecule Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors via Pyrene-Directed Molecular Self-Assembly. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5359-5363.
14. Shang, H.; Fan, H.; Liu, Y.; Hu, W.; Li, Y.; Zhan, X. A Solution-Processable Star-Shaped Molecule for High-Performance Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 1554-1557.
15. Wei, G. D.; Wang, S. Y.; Sun, K.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Solvent-Annealed Crystalline Squaraine: PC<sub>70</sub>BM (1:6) Solar Cells. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1*, 184-187.
16. Zhou, J. Y.; Wan, X. J.; Liu, Y. S.; Zuo, Y.; Li, Z.; He, G. R.; Long, G. K.; Ni, W.; Li, C. X.; Su, X. C., et al. Small Molecules Based on Benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene Unit for High-Performance Solution-Processed Organic Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 16345-16351.
17. Kim, J. Y.; Lee, K.; Coates, N. E.; Moses, D.; Nguyen, T.-Q.; Dante, M.; Heeger, A. J. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing. *Science* **2007**, *317*, 222-225.
18. You, J. B.; Dou, L. T.; Yoshimura, K.; Kato, T.; Ohya, K.; Moriarty, T.; Emery, K.; Chen, C. C.; Gao, J.; Li, G., et al. A Polymer Tandem Solar Cell With 10.6% Power Conversion Efficiency. *Nature Communications* **2013**, *4*, 1446.
19. Dennler, G.; Scharber, M. C.; Ameri, T.; Denk, P.; Forberich, K.; Waldauf, C.; Brabec, C. J. Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Tandem Solar Cells - Towards 15% Energy-Conversion Efficiency. *Advanced Materials* **2008**, *20*, 579-583.

20. Dou, L. T.; You, J. B.; Yang, J.; Chen, C. C.; He, Y. J.; Murase, S.; Moriarty, T.; Emery, K.; Li, G.; Yang, Y. Tandem Polymer Solar Cells Featuring a Spectrally Matched Low-Bandgap Polymer. *Nature Photonics* **2012**, *6*, 180-185.
21. Li, W. W.; Furlan, A.; Hendriks, K. H.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J. Efficient Tandem and Triple-Junction Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*, 5529-5532.
22. Hadipour, A.; de Boer, B.; Wildeman, J.; Kooistra, F. B.; Hummelen, J. C.; Turbiez, M. G. R.; Wienk, M. M.; Janssen, R. A. J.; Blom, P. W. M. Solution-Processed Organic Tandem Solar Cells. *Advanced Functional Materials* **2006**, *16*, 1897-1903.
23. Reichenberger, M.; Baderschneider, S.; Kroh, D.; Grauf, S.; Köhler, J.; Hildner, R.; Köhler, A. Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene). *Macromolecules* **2016**, *49*, 6420-6430.
24. Reichenberger, M.; Love, J. A.; Rudnick, A.; Bagnich, S.; Panzer, F.; Stradomska, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Köhler, A. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074904.
25. Coughlin, J. E.; Zhugayevych, A.; Bakus, R. C.; van der Poll, T. S.; Welch, G. C.; Teat, S. J.; Bazan, G. C.; Tretiak, S. A Combined Experimental and Theoretical Study of Conformational Preferences of Molecular Semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 15610-15623.
26. van der Poll, T. S.; Zhugayevych, A.; Chertkov, E.; Bakus, R. C.; Coughlin, J. E.; Teat, S. J.; Bazan, G. C.; Tretiak, S. Polymorphism of Crystalline Molecular Donors for Solution-Processed Organic Photovoltaics. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5*, 2700-2704.
27. Abdelsamie, M.; Treat, N. D.; Zhao, K.; McDowell, C.; Burgers, M. A.; Li, R. P.; Smilgies, D. M.; Stingelin, N.; Bazan, G. C.; Amassian, A. Toward Additive-Free Small-Molecule Organic Solar Cells: Roles of the Donor Crystallization Pathway and Dynamics. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 7285-7292.
28. van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3646-3649.
29. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.

30. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. A New Hybrid Exchange-Correlation Functional Using the Coulomb-Attenuating Method (CAM-B3LYP). *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 51-57.
31. Zhugayevych, A.; Postupna, O.; Bakus, R. C.; Welch, G. C.; Bazan, G. C.; Tretiak, S. Ab Initio Study of a Molecular Crystal for Photovoltaics: Light Absorption, Exciton and Charge Carrier Transport. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, 117, 4920-4930.
32. Improta, R.; Barone, V.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. A State-Specific Polarizable Continuum Model Time Dependent Density Functional Theory Method for Excited State Calculations in Solution. *Journal of Chemical Physics* **2006**, 125, 054103.
33. Improta, R.; Scalmani, G.; Frisch, M. J.; Barone, V. Toward Effective and Reliable Fluorescence Energies in Solution by a New State Specific Polarizable Continuum Model Time Dependent Density Functional Theory Approach. *Journal of Chemical Physics* **2007**, 127, 074504.
34. Hess, B.; Kutzner, C.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2008**, 4, 435-447.
35. Oostenbrink, C.; Villa, A.; Mark, A. E.; Van Gunsteren, W. F. A Biomolecular Force Field Based on the Free Enthalpy of Hydration and Solvation: The GROMOS Force-Field Parameter Sets 53A5 and 53A6. *Journal of Computational Chemistry* **2004**, 25, 1656-1676.
36. Ertl, P. Molecular Structure Input on the Web. *Journal of Cheminformatics* **2010**, 2, 1-9.
37. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R. Avogadro: An Advanced Semantic Chemical Editor, Visualization, and Analysis Platform. *Journal of Cheminformatics* **2012**, 4, 1-17.
38. Malde, A. K.; Zuo, L.; Breeze, M.; Stroet, M.; Poger, D.; Nair, P. C.; Oostenbrink, C.; Mark, A. E. An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, 7, 4026-4037.
39. p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Molecule and Structure Files: Molecule ID: 34613. ATB Database. **2016**.
40. p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Molecule and Structure Files: Molecule ID: 30972. ATB Database. **2016**.
41. MTHF Molecule and Structure Files: Molecule ID: 879. ATB Database. **2015**.

42. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *Journal of Molecular Graphics & Modelling* **1996**, *14*, 33-38.
43. Kästner, J. Umbrella sampling. *Wiley Interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science* **2011**, *1*, 932-942.
44. Hub, J. S.; de Groot, B. L.; van der Spoel, D. g\_wham - A Free Weighted Histogram Analysis Implementation Including Robust Error and Autocorrelation Estimates. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2010**, *6*, 3713-3720.
45. Jülich-Supercomputing-Centre. JURECA: General-Purpose Supercomputer at Jülich Supercomputing Centre. *Journal of Large-Scale Research Facilities* **2016**, *2*, A62.
46. Reichenberger, M.; Kroh, D.; Matrone, G. M. M.; Schötz, K.; Stingelin, N.; Köhler, A. Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2017**, submitted.

## Supporting Information

to

### Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Axel Bourdick<sup>1</sup>, Markus Reichenberger<sup>2</sup>, Anna Stradomska<sup>3</sup>, Guillermo C. Bazan<sup>4</sup>,  
Thuc-Quyen Nguyen<sup>4</sup>, Anna Köhler<sup>2,5</sup> and Stephan Gekle<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> *Biofluid Simulation and Modeling, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>2</sup> *Experimental Physics II, Department of Physics, University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

<sup>3</sup> *School of Chemistry, University of Glasgow, Glasgow G12 8QQ (United Kingdom)*

<sup>4</sup> *Departments of Chemistry and Biochemistry and Materials, Center for Polymers and Organic Solids, University of California in Santa Barbara, California 93106 (United States)*

<sup>5</sup> *Bayreuth Institute of Macromolecular Research (BIMF), University of Bayreuth, 95440 Bayreuth (Germany)*

*\*Corresponding Author: [stephan.gekle@uni-bayreuth.de](mailto:stephan.gekle@uni-bayreuth.de)*

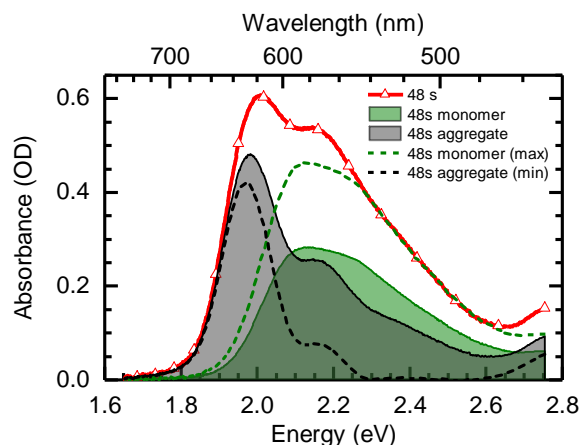
## Experiments

### *Sample preparation*

7,7-[4,4-bis(2-ethylhexyl)-4H-silolo[3,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene-2,6-diyl]bis[6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole], p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or "T1", was prepared as reported in ref. <sup>1</sup> and benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]bis(4,4'-dihexyl-4H-silolo[3,2-*b*]thiophene-2,2'-diyl)bis(6-fluoro-4-(5'-hexyl-[2,2'-bithiophene]-5-yl)-benzo[*c*][1,2,5]thiadiazole, p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> or "H1", as reported in ref. <sup>2</sup> respectively. For site-selective measurements, solutions of the two molecules were prepared in 2-methyl-tetrahydrofuran (MTHF) at concentrations of  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M (0.2 g/l) for T1 and  $1.4 \cdot 10^{-4}$  M (0.2 g/l) for H1. Additionally we prepared chlorobenzene (CB) solutions at a concentration of  $1.2 \cdot 10^{-4}$  M (0.15 g/l) for T1 and  $1.1 \cdot 10^{-4}$  M (0.15 g/l) for H1. We stirred for several hours at around 50°C, to completely dissolve the material. For spin-coating thin films, solutions were made out of CB at a concentration of  $6.6 \cdot 10^{-3}$  M (8 g/l) for T1 and  $5.6 \cdot 10^{-3}$  M (8 g/l) for H1. Films were prepared as cast, with 0.4 percent by volume of 1,8-diiodooctan or annealed at 110°C for ten minutes. For spectroscopic measurements, solutions were filled into a 1 mm fused silica cuvette and films were prepared on Spectrosil B quartz substrates by spin-coating out of a 80°C hot solution at 800 rpm for 60 s.

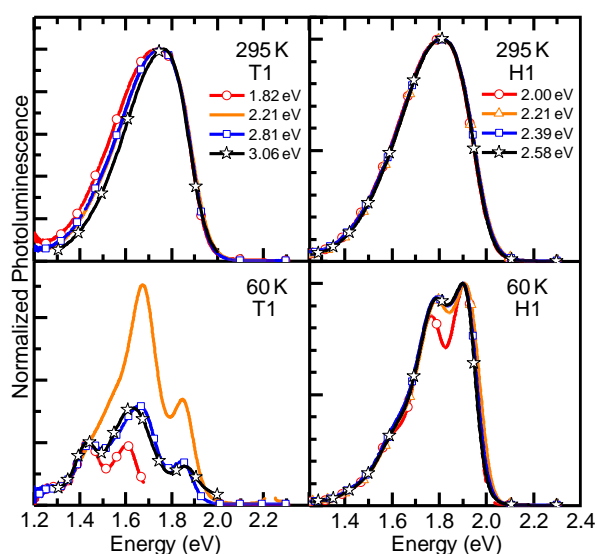
### *Absorption and emission measurements*

Steady-state absorption measurements of films and in CB solution at room temperature were carried out in a Cary 5000 UV/Vis spectrometer from Varian. Site-selective photoluminescence measurements with the sample in a temperature controlled continuous flow helium cryostat were carried out using the 355 nm pulsed emission from a Nd:YAG laser as input for a computer controlled UV/Vis optical parametric oscillator to obtain a tunable excitation pulse with a duration of 4-5 ns at 10 Hz. The detection system was a charge-coupled device camera from Andor coupled to a MS125 spectrograph.



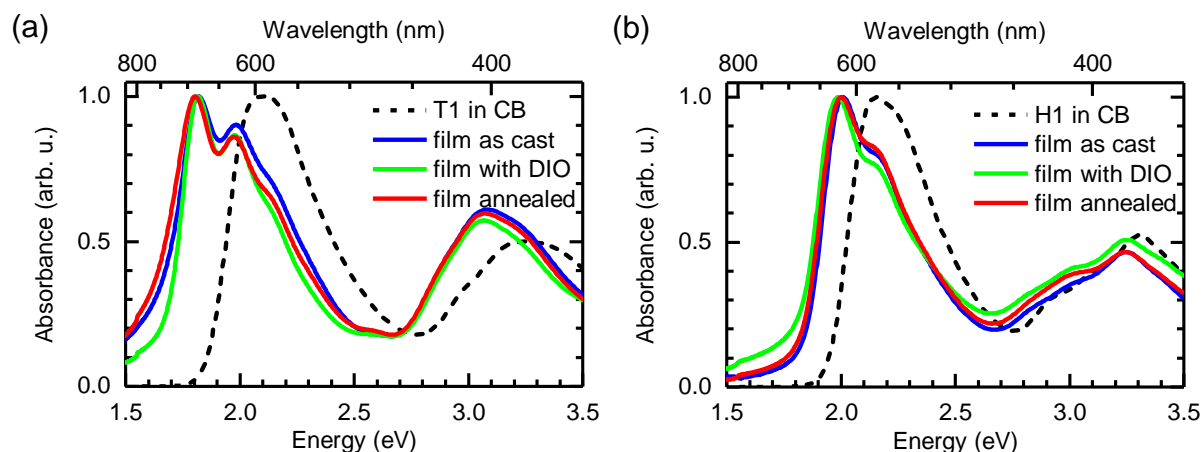
**Figure S1:** Absorption spectrum of an H1 film spun from CB solution with 0.4% of diiodooctane (DIO), taken at 48 s from the start of spin-coating (red line) and separated into contributions attributed to monomers (green solid line) and aggregates (black solid line) (like in Figure 3e in the main text). Here, we additionally normalized the monomer spectrum, which is the solution spectrum at 0 s, to the high energy tail of the 48 s spectrum, to obtain the maximum possible monomer contribution (dashed green line) and thus the minimum possible aggregate contribution (dashed black line). A comparison shows that there is a certain degree of freedom in how to normalize the monomer spectrum, so the ratio between the 0-0 and the 0-1 peak in the aggregate can vary.





**Figure S2:** Normalized photoluminescence spectra of T1 (on the left, taken from ref.<sup>3</sup>) and H1 (on the right) for different excitation energies, taken in a  $1.6 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution of T1 and a  $1.4 \cdot 10^{-4}$  M MTHF solution of H1 at 295 K (top panels) and at 60 K (bottom panels).

Figure S2 shows normalized photoluminescence spectra of T1 and H1 in a MTHF solution obtained for excitation at different energies. At 295 K, for both T1 and H1, identical and broad emission spectra result, no matter at which energy between 1.82 eV and 3.06 eV we excite the solution. At 60 K, a T1 solution contains monomers and aggregates, so when exciting the T1 solution at different energies between 1.82 eV and 3.06 eV, we see emission from both monomers and aggregates. Exciting at 1.82 eV, where only aggregates of T1 absorb, we see emission only from aggregates of T1. The absorption spectrum of H1 at 60 K, compared to a H1 solution at 295 K, is shifted to lower energies and shows a vibrational structure. When we excite the solution at different energies between 2.00 eV and 2.58 eV, the emission spectra also show a vibronic structure and they are nearly identical. Only the emission spectrum at an excitation of 2.00 eV is more structured, which is due to the higher photoluminescence intensity because of the excitation near the absorption maximum. The site-selective photoluminescence spectra of H1 at 295 K and at 60 K are similar and no additional low energetic contribution rises, which would be characteristic for aggregates. This clearly confirms the absence of any aggregate emission and thus of any aggregates of H1 in solution.



**Figure S3:** Absorption spectra (a) of T1 and (b) of H1 in CB solution (dashed black line), in a film as cast from CB solution (blue line), in a film spun from CB solution with 0.4% of DIO (green line) and in a film spun from CB which was thermally annealed at 110°C afterwards (red line). The spectra are normalized to one at their maximum.

In Figure S3 we compare the absorption spectra of T1 and of H1 in CB solution and in films of different preparation, i.e. as cast from CB solution, spun from CB solution with 0.4% of the high boiling point solvent additive diiodooctane (DIO) and spun from CB with thermal annealing afterwards. For both molecules the film spectra are shifted towards lower energies compared to the solution spectra. In the case of a CB solution, the absorption maxima of T1 shift from 1.81 eV to 2.10 eV by 300 meV and the absorption maxima of H1 shift from 2.00 eV to 2.15 eV by 150 meV. In the T1 films, the ratio between the first two absorption peaks at 1.81 eV and 1.98 eV increases with DIO and thermal annealing from 1.11 to 1.16, which is indicative for more ordering in the films. In the H1 films, the ratio between the first two absorption peaks at 2.00 eV and 2.15 eV increases with DIO from 1.24 to 1.31 and stays about the same after thermal annealing with 1.22, which is indicative for more ordering in the film at least upon adding DIO.

## Simulations

### *Models*

The starting point of the model used in the MD simulations was built with the Automated Topology Builder<sup>4</sup> of the University of Queensland. The structure of the molecule was drawn with a JSME tool<sup>5</sup> provided by the ATB website and the resulting structure file (.gro) was used for all simulations. To calculate the topology file (.itp) for large molecules (> 50 atoms), Semi-Empirical QM methods are used to determine the parameters and charges for MD simulations. We enhanced the topology provided by the algorithm with our own quantum chemical calculations (TD-DFT). We calculated the charge distribution and the potential energy surface (PES) of the dihedrals connecting the rings on the molecule. All calculations were performed with Gaussian09 rev. D.01,<sup>6</sup> using B3LYP functional and 6-31G(d,p) basis set. Solvent effects (THF) were treated using PCM model. We later decided to concentrate on simulations in an MTHF environment, which is similar to THF.

Tight convergence criteria were requested in geometry optimizations and an ultrafine integration grid was used. RESP charges were fitted using Antechamber (from Amber 14) based on Gaussian calculations. Rotations around three bonds were investigated for both systems (T1 and H1): (i) the one between the central donor unit and the acceptor unit, (ii) between the acceptor and thiophene, (iii) between the two thiophenes. Relaxed potential energy scans were performed for the relevant fragments of the original T1 molecule. In relaxed scans, all other degrees of freedom (except for the scanned one) are fully optimized at each scan step. Scans were performed from 0° to 180°, in intervals of 5°. All energies are given in atomic units (1 a.u. = 627.5095 kcal/mol) relative to minimum. The charge distribution is shown in Figure S4, we used the ones calculated with the RESP method.

Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type  
Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

a) T1 charges			b) H1 charges		
atom	MKL	RESP	atom	MKL	RESP
1 C	-0.019441	0.014304	41 C	-0.303759	-0.257341
2 S	-0.022428	-0.018558	42 F	-0.160978	-0.145482
3 C	0.085201	0.050550	43 C	0.247297	0.244779
4 C	0.013698	-0.051681	44 H	0.218137	0.209318
5 C	-0.432357	-0.355320	45 C	0.057935	0.086667
6 H	0.073810	0.081990	46 C	-0.149376	-0.166498
7 C	-0.205198	-0.156622	47 C	-0.225393	-0.168584
8 Si	1.032120	0.955472	48 C	0.166010	0.099334
9 C	0.085201	0.050550	49 S	-0.142237	-0.135516
10 C	-0.432357	-0.355320	50 C	-0.149376	-0.166498
11 S	-0.022428	-0.018558	51 C	-0.225393	-0.168584
12 C	-0.632719	-0.584144	52 C	0.166010	0.099334
13 C	-0.632719	-0.584144	53 S	-0.142237	-0.135516
14 C	0.013698	-0.051681	54 H	0.134887	0.127500
15 C	-0.019441	0.014304	55 H	0.189909	0.174720
16 H	0.073810	0.081990	56 H	0.134887	0.127500
17 H	0.142224	0.131184	57 H	0.189909	0.174720
18 H	0.142224	0.131184	58 C	-0.096848	-0.076570
19 H	0.142224	0.131184	59 C	-0.096848	-0.076570
20 H	0.142224	0.131184	60 C	-0.065407	-0.050480
21 H	0.142224	0.131184	61 C	-0.372844	-0.358828
22 H	0.142224	0.131184	62 C	0.216635	0.197224
23 C	0.241931	0.216259	63 S	-0.097474	-0.094921
24 C	0.247297	0.244779	64 S	-0.097474	-0.094921
25 C	-0.052125	-0.070225	65 C	-0.065407	-0.050480
26 C	-0.303759	-0.257341	66 C	-0.372844	-0.358828
27 C	0.344925	0.263775	67 C	0.216635	0.197224
28 F	-0.160978	-0.145482	68 H	0.168980	0.159871
29 H	0.218137	0.209318	69 C	-0.300633	-0.277674
30 C	0.057935	0.086667	70 H	0.204389	0.197201
31 C	-0.205198	-0.156622	71 H	0.168980	0.159871
32 C	0.241931	0.216259	72 C	-0.300633	-0.277674
33 C	-0.052125	-0.070225	73 H	0.204389	0.197201
34 C	0.344925	0.263775	74 H	0.111048	0.105522
35 N	-0.315726	-0.300923	75 H	0.111048	0.105522
36 N	-0.340281	-0.328955	76 H	0.111048	0.105522
37 N	-0.315726	-0.300923	77 H	0.111048	0.105522
38 N	-0.340281	-0.328955	78 H	0.111048	0.105522
39 S	0.295604	0.286976	79 H	0.111048	0.105522
40 S	0.295604	0.286976			

atom	RESP	atom	RESP	atom	RESP
1 C	0.172480	33 C	0.059405	65 H	0.129911
2 C	-0.172679	34 C	-0.182198	66 H	0.129911
3 C	-0.257173	35 C	-0.134184	67 H	0.129911
4 C	-0.056194	36 C	0.053027	68 H	0.129911
5 S	-0.114701	37 S	-0.085002	69 H	0.129911
6 C	0.198525	38 C	-0.065284	70 H	0.129911
7 C	-0.255712	39 C	-0.055734	71 H	0.129911
8 C	0.296619	40 C	-0.335054	72 H	0.129911
9 C	-0.237696	41 C	0.165187	73 H	0.129911
10 C	-0.072441	42 S	-0.081217	74 H	0.129911
11 C	0.277014	43 C	-0.281676	75 H	0.129911
12 C	0.236575	44 C	-0.255712	76 H	0.129911
13 F	-0.135917	45 C	0.236575	77 H	0.107346
14 C	-0.365457	46 C	0.277014	78 H	0.107346
15 C	-0.134379	47 C	-0.072441	79 H	0.107346
16 C	0.198525	48 C	0.296619	80 H	0.107346
17 C	-0.134379	49 C	-0.237696	81 H	0.107346
18 C	-0.365457	50 N	-0.310026	82 H	0.107346
19 N	-0.347194	51 N	-0.347194	83 H	0.185287
20 N	-0.310026	52 S	0.302625	84 H	0.140521
21 S	0.302625	53 F	-0.135917	85 H	0.158556
22 Si	0.902924	54 C	0.059405	86 H	0.146917
23 C	-0.056194	55 C	-0.182198	87 H	0.193669
24 C	-0.257173	56 C	-0.134184	88 H	0.193669
25 C	-0.172679	57 C	0.053027	89 H	0.146917
26 C	0.172480	58 S	-0.085002	90 H	0.158556
27 S	-0.114701	59 C	-0.065284	91 H	0.140521
28 Si	0.902924	60 S	-0.081217	92 H	0.185287
29 C	-0.580848	61 C	0.165187	93 H	0.102777
30 C	-0.580848	62 C	-0.055734	94 H	0.148001
31 C	-0.580848	63 C	-0.335054	95 H	0.148001
32 C	-0.580848	64 C	-0.281676	96 H	0.102777

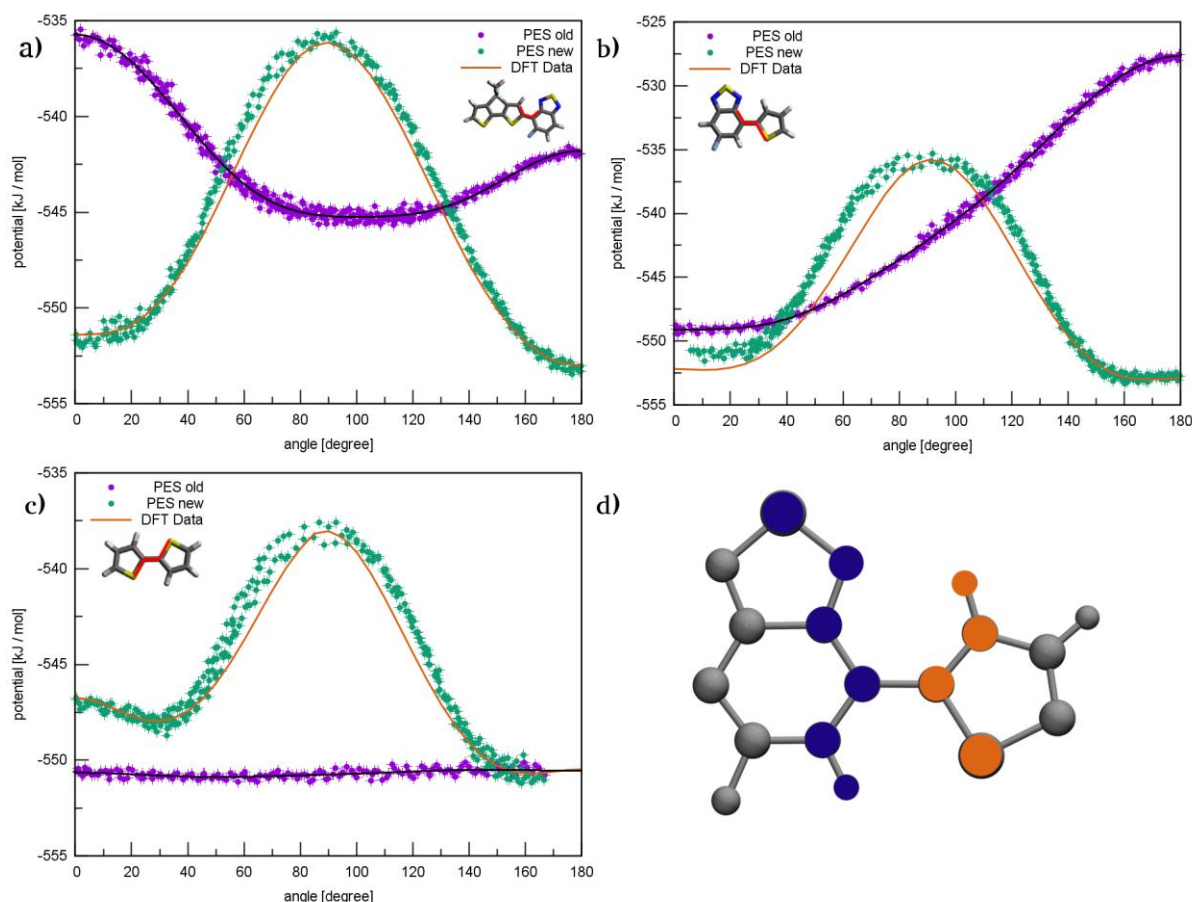
  

**Figure S4:** Calculated charges for (a) T1 and (b) H1. A picture of the structure is given, to clarify how the atoms are numbered.

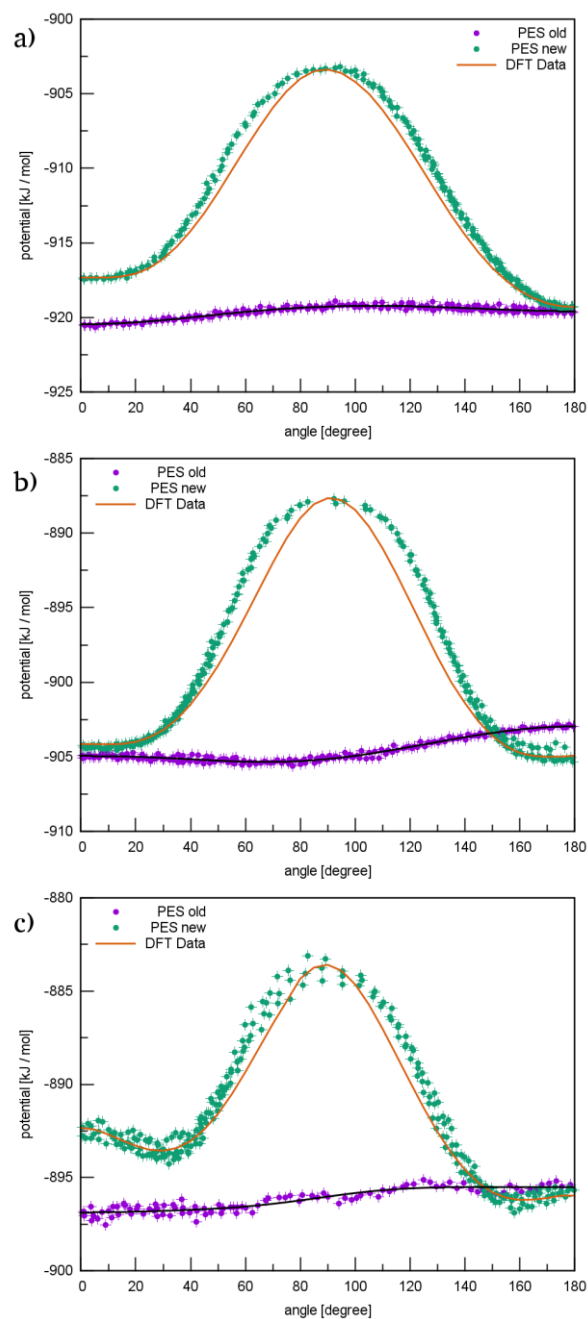
We incorporated the calculated PES of the dihedrals in our MD model by excluding all atoms at the edge of a ring at a donor-acceptor boundary from interacting with one another via non-bonded interactions. There are two reasons for this. The first one is that these molecules can get very close to one another due to the structural properties of the molecule, besides being up to six bonds apart. This leads to errors in the approximations implemented.<sup>7</sup> The second reason is that the interactions in question are already modeled by the DFT calculations and are incorporated in the resulting PES. Not removing them from the topology file could lead to errors, due to double counting. An example is presented in Figure S5d, in which all blue marked atoms are excluded from interacting via non-bonded interactions with all orange marked atoms. We removed the dihedral parameters connecting the various parts of the molecule and added our own. The PES in the MD model were calculated by rotating the ring around the dihedral angle in question with enforced rotation. The potential energy of this process was determined with the Gromacs tool `gmx energy`. We implemented the new dihedrals with Ryckaert-Bellemans potentials<sup>7</sup> to replicate the DFT data. The fitting procedure is displayed in Figure S5.

The charges-, bonds-, and angles-parameters of the side-groups, 2-ethylhexyl<sup>8</sup> and hexyl<sup>9</sup>, were adjusted to fit the corresponding values from the ATB Database, because for small molecules (less than 40 atoms) a more accurate calculation (B3LYP/6-31G\* level of theory + Hessian) can be provided by the algorithm. The charges at the boundaries to the rest of the T1 molecule were adjusted slightly to ensure a vanishing net charge.

The Automated Topology Builder was not able to perform the same calculations for H1. The algorithm could not find an initial structure of the molecule, because the energy minimization algorithm failed.<sup>10</sup> The cause for this might be the more complicated, interconnected molecular structure. However, just submitting the central donor unit worked.<sup>11</sup> We added the rest of the molecule by reusing the corresponding parameters of the T1 calculation because they are identical. The model we obtained in this way was also improved with quantum chemical calculations. Similarly, to T1, charges (Figure S4b) and dihedral PES (Figure S6) were calculated and incorporated. Angles, charges and bonds for the six hexyl side-groups were taken from the ATB Database.<sup>8</sup> Again, the charges at the boundaries to the rest of the molecule were adjusted slightly, so all charges add up to zero. The topology and structure files for MTHF, the solvent used, were also taken from the ATB database.<sup>12</sup>



**Figure S5:** In this figure we present the implemented dihedral PES for (a) the one between the central donor unit and the acceptor unit, (b) between the acceptor and thiophene and (c) between the two thiophenes of T1. For all cases, the PES given by the ATB Algorithm is shown together with the calculated DFT data and the new PES of the MD model after implementing the data. In (d) an example is given for which exclusions are forbidden for the second dihedral. All blue marked atoms are forbidden to interact with all orange marked atoms.



**Figure S6:** In this figure we present the implemented dihedral PES for (a) the one between the central donor unit and the acceptor unit, (b) between the acceptor and thiophene and (c) between the two thiophenes of H1.

### *General parameters*

The parameters given in Table T1 were used for all MD simulations. The distances were always determined by the distance between the center of masses of the molecules in question. The boxes were generated with the Gromacs tool gmx insert-molecules. The settings gen\_temp and ref\_t were set to the desired temperature.

Option	Value
Integrator	md
dt	0.002
Nstxout	200
constraint_algorithm	lincs
constraints	h-bonds
lincs_iter	1
lincs_order	4
ns_type	Grid
nstlist	15
rlist	1.0
rcoulomb	1.0
rvdw	1.0
coulombtype	PME
tcoupl	v-rescale
tau_t	0.1
pcoupl	Berendsen
pcoupltype	isotropic
tau_p	2.0
ref_p	1.0
compressibility	4.5e-5
pbcs	xyz
DispCorr	EnerPres
gen_seed	-1

**Table T1:** The Gromacs parameters used for all simulations.



### Aggregation simulations

For all aggregation Simulations, a short NPT simulation (400 ps) was performed to equilibrate the system to the right pressure (volume) and temperature. We then start in a random configuration with a box of two solvent molecules and 900 MTHF molecules. The simulation box was kept as small as possible, to increase the probability to observe stacking behavior. The box length was 4.98 nm on average. The system then evolves freely and the distance between the two solute molecules is calculated to see if they aggregate. In Table T2 an overview of the relevant simulations is given for T1.

Number	Time [ns]	Stacking
1	322.2	Yes
2	321.7	Yes
3	322.1	No
4	323.3	Yes
5	321.6	Yes
6	322.6	Yes
7	318.6	Yes
8	323.2	Yes
9	320.5	Yes
10	322.9	Yes
11	317.7	Yes
12	320.9	Yes
13	322.6	Yes
14	322.2	No
15	321.4	Yes
16	321.7	No
17	321.8	Yes
18	322.8	Yes

**Table T2:** Overview of all T1 aggregation simulations. The length of each simulation is given and a note if stacking behavior occurs or not. Stacking behavior is counted as a yes, if any of the structures identified in the main text occurs and stays stable for at least 5 ns.

It has to be noted, that sometimes the ends of the two molecules loosely bind to one another resulting in a metastable configuration. This is not counted as a stack because this behavior is not reflected in a noticeable energy decrease in the free energy calculations. Stacking can be observed in 5 out of 37 simulations (13.5%) of a total time of about 13.4  $\mu$ s.

Stacking can be observed in 15 out of 18 simulations (83%) of a total runtime of about 5.8  $\mu$ s. The aggregation simulations for H1 are listed in Table T3.

Number	Time [ns]	Stacking
1	367.6	No
2	364.8	No
3	367.8	No
4	368.1	No
5	367.0	No
6	350.3	No
7	366.3	No
8	369.4	Yes
9	367.3	Yes
10	361.0	No
11	361.8	No
12	367.5	No
13	366.8	No
14	366.5	No
15	366.5	No
16	365.3	No
17	365.0	No
18	366.0	Yes
19	365.3	Yes
20	365.8	No
21	365.5	No
22	365.7	No
23	365.9	No
24	366.7	Yes
25	367.6	No
26	364.8	No
27	367.7	No
28	368.1	No
29	367.0	No
30	350.3	No
31	366.3	No
32	369.4	No
33	367.3	No
34	361.0	No
35	361.8	No
36	367.5	No
37	366.8	No

**Table T3:** Overview of all H1 aggregation simulations. The length of each simulation is given and a note if stacking behavior occurs or not.

### Free energy simulations

For manipulating the distance between molecules a pull code was added to the Gromacs .mdp input file. The additional parameters are displayed in Table T4.

pull	yes
pull-coord1-type	umbrella
pull-coord1-	distance
pull-coord1-dim	Y Y Y
pull-ngroups	2
pull-ncoords	1
pull-group1-name	System_&_r_1
pull-group2-name	System_&_r_2
pull-coord1-start	yes
pull-coord1-groups	1 2
pull-coord1-rate	<variable>
pull_coord1_k	<variable>

**Table T4:** Additional parameters used in the free energy simulations. The settings pull-coord1-rate and pull\_coord1\_k were variable between different simulations.

The windows for the free energy calculations were obtained in the following way in most cases: A brief NPT simulation of 400 ps was run to equilibrate the temperature and pressure of the system. The size of the resulting cubic simulation boxes is between 4.4 nm and 5.0 nm in box length. Starting from a random configuration we pulled the two solute molecules apart from one another until the simulation aborted due to the distance getting larger than half the box length.

A frame near the end of this simulation was extracted and used as a starting configuration for a simulation in which we squeezed the molecules slowly together. For this process, we calculated the distance in dependence of time and extracted configurations at evenly spaced distances, which were used as starting configurations for the umbrella windows. For each window, a brief NPT simulation of 400 ps was run before the actual free energy calculation started. This process was repeated for each free energy simulation. In Table T5 and Figure S7a, we give an overview of all free energy simulations used in Figure 4a in the main text.

Number	Time [ns]	per	Number of windows
1	80		37
2	80		34
3	80		35
4	80		35
5	80		34
6	80		35
7	80		30
8	80		33
9	115		36
10	115		36
11	80		35
12	80		34
13	125		35
14	160		36
15	80		34
16	80		35
17	100		34

**Table T5:** Overview over all free energy calculations used in Figure 4b in the main text. To generate the whole free energy graph, all windows of all simulations in this table were combined to calculate the total free energy. Run 14 is shown in Figure 4b in the main text as a representative of Type A aggregation and run 13 as a representative of Type B aggregation.

For the temperature dependent calculation of aggregation Type A (Figure 4c in the main text), we took the starting windows from simulation 14 in Table T5 and added some windows from the same pathway sampling to increase the resolution. The details for each temperature are displayed in Table T6.

Temperature [K]	Time [ns]	per	Number of windows
400	160		44
350	140		39
300	160		36
250	240		65

**Table T6:** Overview over the temperature dependent free energy calculations of T1 presented in Figure 4c in the main text.

In Table T7 and Figure S7b, the results of all free energy calculations for H1 at room temperature (Figure 5a in the main text) are presented.

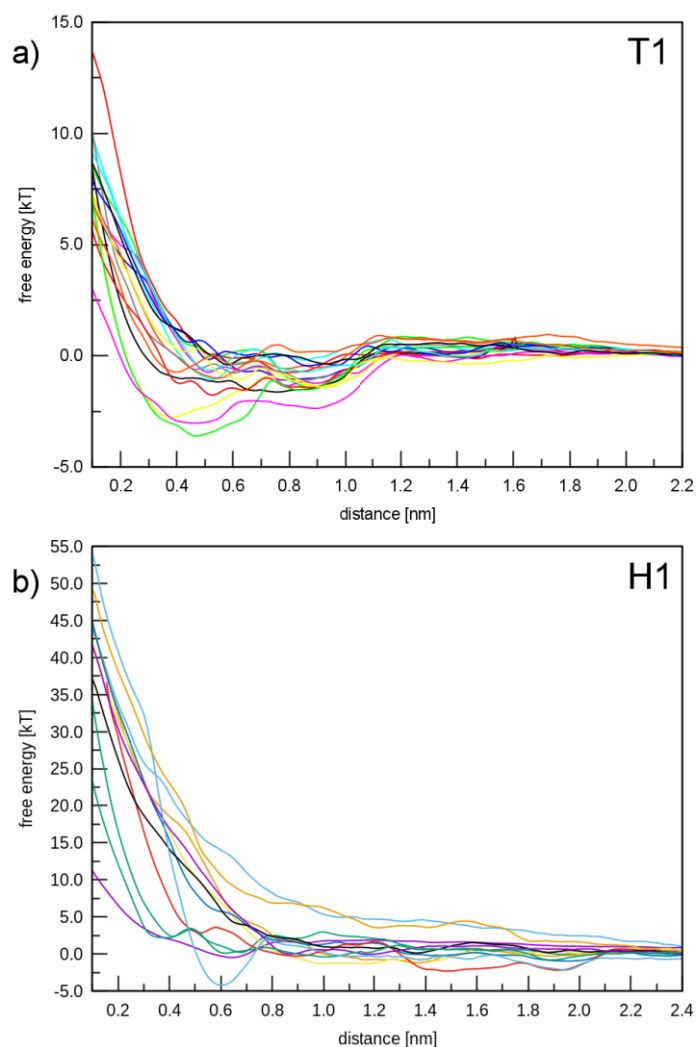
Number	Time [ns]	per	Number of windows
1	150		42
2	200		32
3	100		35
4	100		35
5	140		34
6	100		34
7	100		36
8	100		35
9	100		35
10	100		33
11	40		36
12	40		34

**Table T7:** Overview over all free energy calculations used in Figure 5a in the main text at  $T = 300$  K. To generate the whole free energy graph, all windows of all simulations in this table were combined to calculate the total free energy. Run 1 is shown in Figure 5b as a representative of no aggregation and run 10 as a representative of aggregation behavior.

The free energy of H1 at lower temperature ( $T = 200$  K) in Figure 5b in the main text is a composite of several independent calculations, which are displayed in Table T8.

Number	Time [ns]	per	Number of windows
1	80		32
2	80		33
3	80		32
4	80		32
5	80		32
6	80		18
7	80		32
8	80		31
9	80		30

**Table T8:** Overview over all free energy calculations used in Figure 5b in the main text for H1 at  $T = 250$  K.



**Figure S7:** Overview over all free energy calculations (a) used in Figure 4a in the main text for T1 and (b) used in Figure 5a in the main text at  $T = 300$  K for H1.

The free energy for the systems without side-chains in Figure 6 in the main text is a composite of multiple calculations. In Table T8, the simulations are listed for T1 and in Table T9 for H1.

Number	Time [ns]	per	Number of windows
1	80		34
2	80		35
3	80		35
4	80		33
5	80		35
6	80		36
7	80		34
8	80		34
9	80		35
10	80		31

**Table T9:** Overview over all free energy calculations used in Figure 6a in the main text for T1 without side-groups.

Number	Time [ns]	per	Number of windows
1	120		31
2	120		34
3	120		35
4	120		33
5	80		33
6	80		33
7	80		33
8	80		32
9	80		34
10	80		34
11	80		34
12	50		31

**Table T10:** Overview over all free energy calculations used in Figure 6b in the main text for H1 without side-groups.

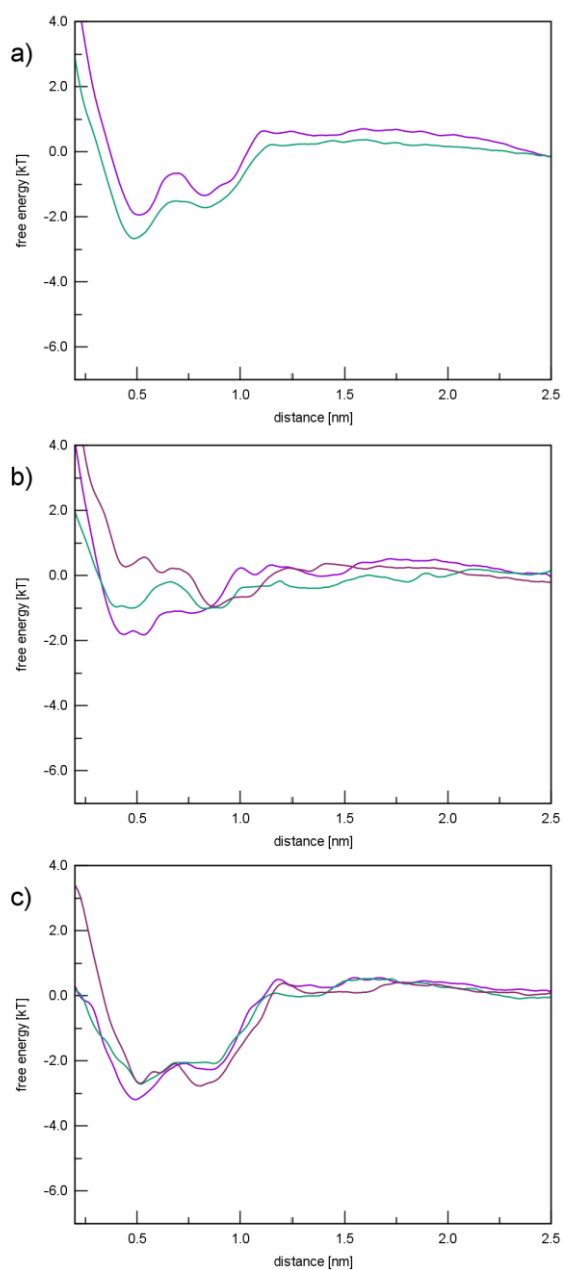
## Further simulation investigations

### *Stiffness*

One of the most significant structural differences between the two systems (H1 and T1) is, that H1 has a larger, bulkier central donor unit, in which more rings are chemically bonded. We suspected this to be one possible reason for the difference in the aggregation behavior. To investigate this, we ‘hardened’ the T1 molecule, to see, if it behaves more like H1. We did this by scaling the first dihedral potential (Figure S5a) by a factor of 3, 10 and 100, for which we calculated the free energy. The results are displayed in Figure S8. There is no significant change in the aggregation behavior for all three cases, the system does not suddenly stop aggregating. For the calculations in Figure S8 we used windows of 100 ns length and between 34 and 36 windows per free energy graph.

For H1, we also increased the strength of the first dihedral angle (Figure S6a) by a factor of 100 and looked at aggregation simulations similar to the ones described earlier. We conducted 18 aggregation simulations with a length of 70 ns each, in which we observed stacking two times and 24 simulations with a length of 360 ns each, in which we observed stacking four times. Stacking therefore occurred in 14.3% of all simulations, the number is very similar to the one for the unedited model in the main text. Therefore, we conclude, that this does not seem to change the aggregation behaviour significantly.



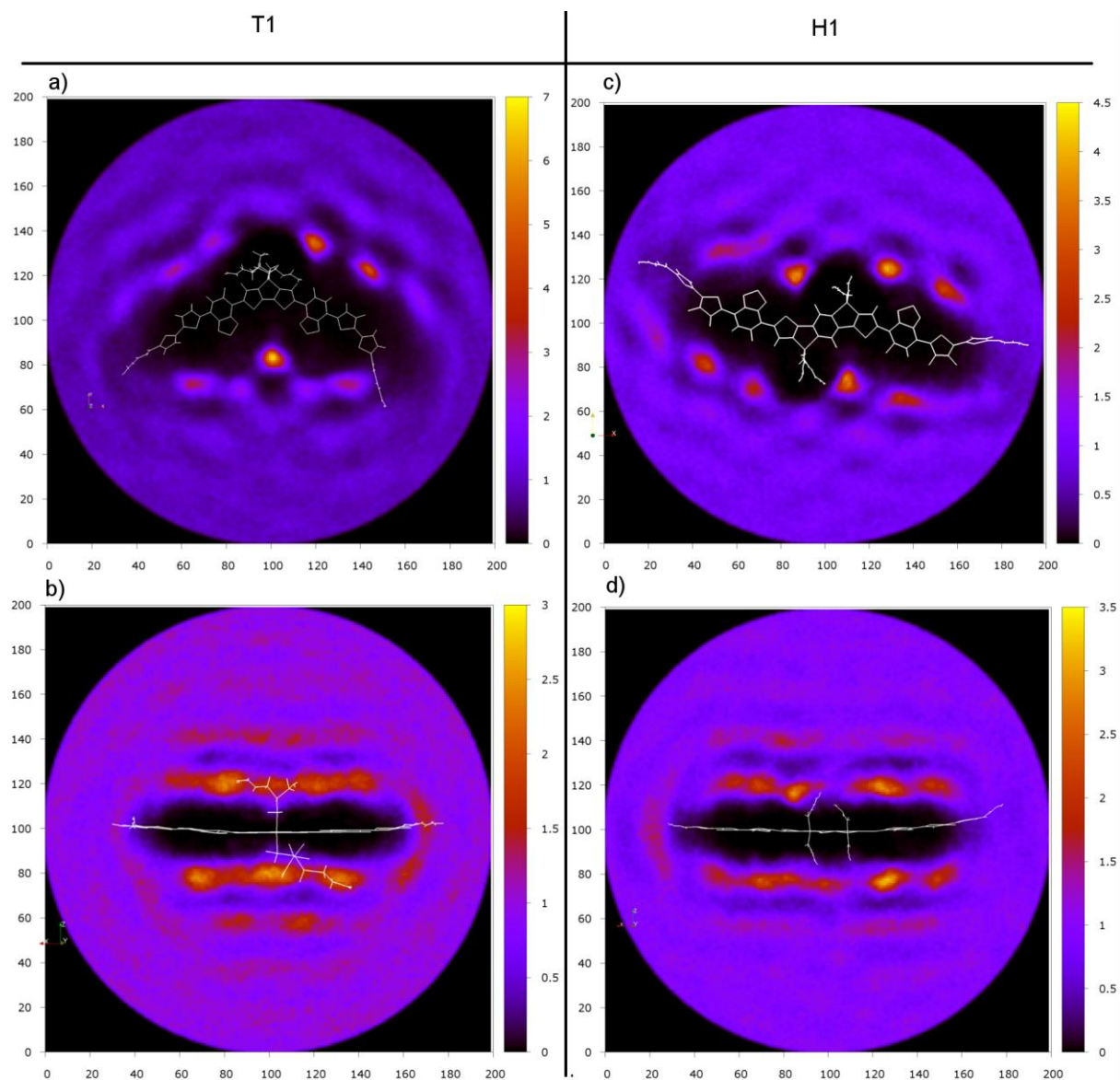


**Figure S8:** Free energy calculations of T1 in MTHF at room temperature for different values of the first dihedral. In (a) the dihedral potential was scaled by a factor of 3, in (b) by a factor of 10 and in (c) by a factor of 100.

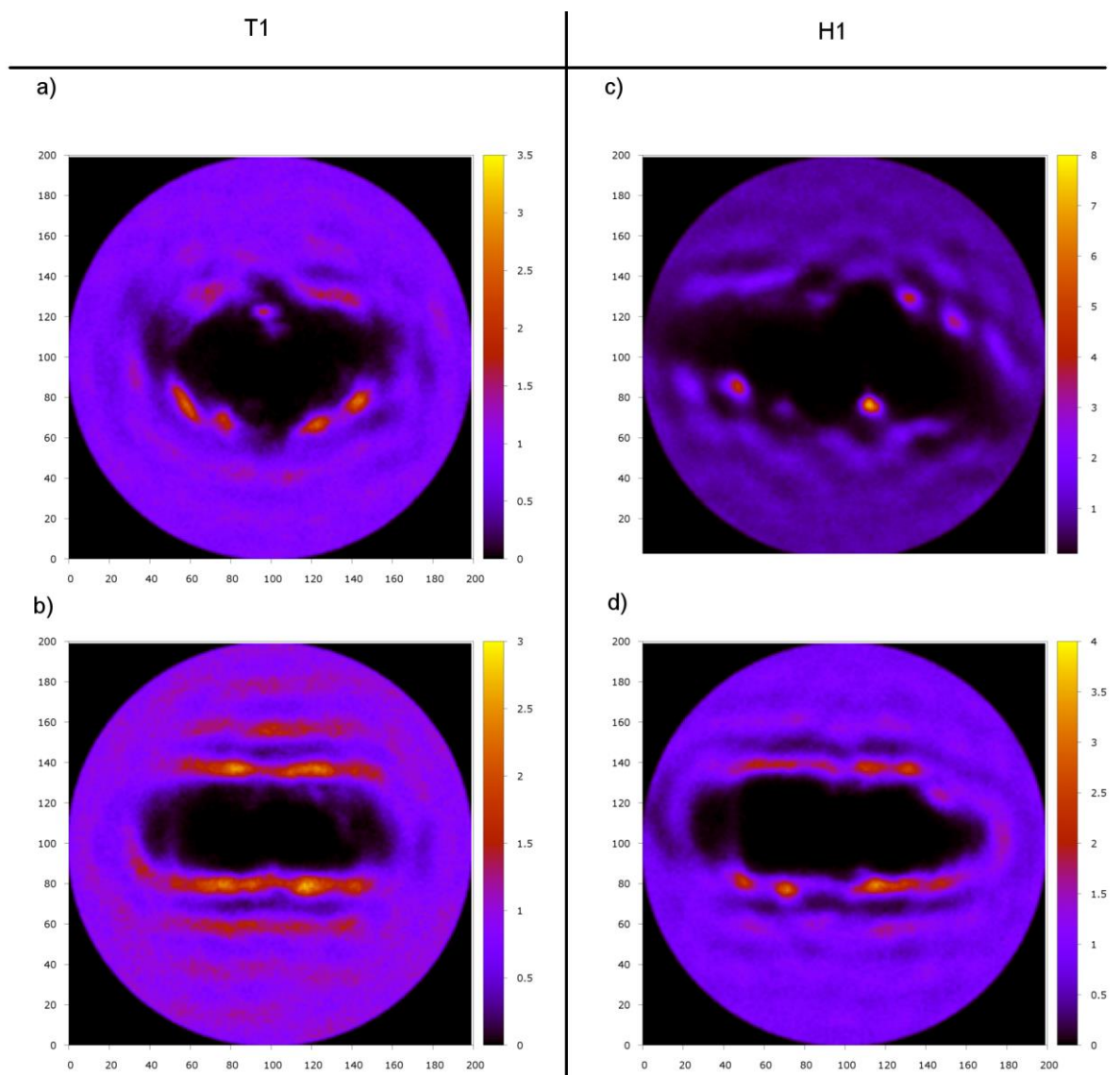
### *Solvent shell*

Another reason for the difference in aggregation behaviour might be a different interaction between the T1 and H1 molecules and the surrounding solvent environment. We calculated the solvent distribution of a single molecule in solution for both systems (Figure S9) and for the aggregates with the lowest energy (Figure S10). We calculated the solvent distribution by doing a short simulation (400 ps) and counting the number of MTHF molecules in a histogram for each frame and normalise it to the bulk density.

The solvent distribution around a single molecule in solution does not show a meaningful distance between H1 and T1. Therefore, we are unable to clearly identify the solvent-solute interaction as a reason for the difference in aggregation behaviour. Similarly, for aggregates in solution, we see no significant difference (Figure S10).



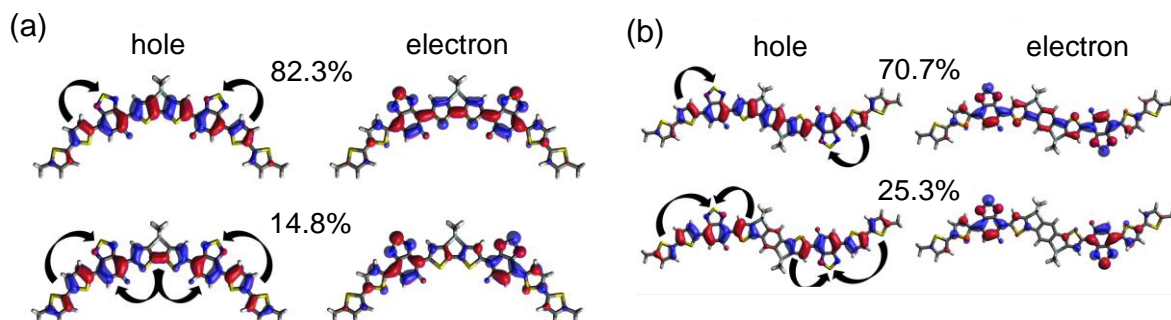
**Figure S9:** Solvent distribution around T1 (on the left) and H1 (on the right), (a,c) in the front view and (b,d) in the top view. The mean MTHF density was normalized with respect to the bulk density, meaning a value of 1 corresponds to the density of pure MTHF.



**Figure S10:** Solvent distribution around aggregates of T1 (on the left) and of H1 (on the right), (a,c) in the front view and (b,d) in the top view. The mean MTHF density was normalized with respect to the bulk density, meaning a value of 1 corresponds to the density of pure MTHF.

### Quantum chemical calculations

The character of the excited states was investigated using natural transition orbitals.<sup>13</sup>



**Figure S11:** Natural transition orbitals (NTOs) for the first singlet excited state of (a) T1 and (b) H1. Hole orbitals are depicted on the left, with corresponding electron orbitals on the right, where values denote the contribution of a given pair of NTOs to the excitation and the arrows serve to highlight the changes in electron density. Parts of picture a are taken from ref. <sup>3</sup>.

An analysis of the natural transition orbitals of T1 and H1 shows that the electron density is transferred from the central and outer donor units, DTS or SIDT and dithiophene, to the fluorobenzothiadiazole acceptor (Figure S11), hence this state has a charge-transfer character. Accompanied with this charge transfer is an increase in dipole moment: for T1 in THF from 0.64 D in the ground state to 1.77 D upon vertical excitation, reducing a bit to 1.33 D in the relaxed excited state geometry in THF, as calculated in ref. <sup>3</sup>. For H1 in THF the dipole moment in the optimized ground state is negligible (0.00 D), and it does not change upon vertical excitation, however in the relaxed geometry of the excited state the dipole moment grows to 7.52 D.

## References

1. van der Poll, T. S.; Love, J. A.; Nguyen, T.-Q.; Bazan, G. C. Non-Basic High-Performance Molecules for Solution-Processed Organic Solar Cells. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 3646-3649.
2. Love, J. A.; Nagao, I.; Huang, Y.; Kuik, M.; Gupta, V.; Takacs, C. J.; Coughlin, J. E.; Qi, L.; van der Poll, T. S.; Kramer, E. J., et al. Silaindacenodithiophene-Based Molecular Donor: Morphological Features and Use in the Fabrication of Compositionally Tolerant, High-Efficiency Bulk Heterojunction Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 3597-3606.
3. Reichenberger, M.; Love, J. A.; Rudnick, A.; Bagnich, S.; Panzer, F.; Stradomska, A.; Bazan, G. C.; Nguyen, T.-Q.; Köhler, A. The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. *Journal of Chemical Physics* **2016**, *144*, 074904.
4. Malde, A. K.; Zuo, L.; Breeze, M.; Stroet, M.; Poger, D.; Nair, P. C.; Oostenbrink, C.; Mark, A. E. An Automated Force Field Topology Builder (ATB) and Repository: Version 1.0. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2011**, *7*, 4026-4037.
5. Ertl, P. Molecular Structure Input on the Web. *Journal of Cheminformatics* **2010**, *2*, 1-9.
6. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A., et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**.
7. Abraham, M.; Hess, B.; van der Spoel, D.; Lindahl, E. *GROMACS Reference Manual. Version 2016.3*. **2016**.
8. *C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>S Molecule and Structure Files: Molecule ID: 29953. ATB Database*. **2016**.
9. *C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>Si Molecule and Structure Files: Molecule ID: 29955. ATB Database*. **2016**.
10. *p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Molecule and Structure Files: Molecule ID: 34613. ATB Database*. **2016**.
11. *C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>S<sub>4</sub> Molecule and Structure Files: Molecule ID: 33494. ATB Database*. **2016**.
12. *MTHF Molecule and Structure Files: Molecule ID: 879. ATB Database*. **2015**.
13. Martin, R. L. Natural Transition Orbitals. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118*, 4775-4777.

## Publikationsliste

In diesem Abschnitt werden die vier Publikationen, aus denen sich die vorliegende Dissertation zusammensetzt, sowie drei weitere Publikationen, die während der Promotion entstanden sind, übersichtlich aufgelistet. Zudem befindet sich hier ein Überblick über die internationalen Fachtagungen, auf denen ich meine wissenschaftlichen Arbeiten während der Promotion in Form von Vorträgen und Postern präsentiert habe.

### Publikationen dieser Doktorarbeit

- 1) Markus Reichenberger, Sebastian Baderschneider, Daniel Kroh, Steffen Grauf, Jürgen Köhler, Richard Hildner and Anna Köhler

***Watching Paint Dry: The Impact of Diiodooctane on the Kinetics of Aggregate Formation in Thin Films of Poly(3-hexylthiophene)***

Macromolecules **2016**, 49, 6420-6430

- 2) Markus Reichenberger, Daniel Kroh, Giovanni M. M. Matrone, Konstantin Schötz, Stephan Pröller, Oliver Filonik, Margret E. Thordardottir, Eva M. Herzig, Heinz Bässler, Natalie Stingelin and Anna Köhler

***Controlling Aggregate Formation in Conjugated Polymers by Spin-Coating Below the Critical Temperature of the Disorder-Order Transition***

Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **2017**, submitted

- 3) Markus Reichenberger, John A. Love, Alexander Rudnick, Sergey Bagnich, Fabian Panzer, Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen and Anna Köhler

***The Effect of Intermolecular Interaction on Excited States in p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>***

The Journal of Chemical Physics **2016**, 144, 074904

- 4) Axel Bourdick, Markus Reichenberger, Anna Stradomska, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Anna Köhler and Stephan Gekle

***Elucidating Aggregation Pathways in the Donor-Acceptor Type Molecules p-DTS(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and p-SIDT(FBTTh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>***

Journal of the American Chemical Society **2017**, submitted

## Weitere Publikationen

- 5) Tobias Hahn, Steffen Tscheuschner, Frank-Julian Kahle, Markus Reichenberger, Stavros Athanasopoulos, Christina Saller, Guillermo C. Bazan, Thuc-Quyen Nguyen, Peter Strohriegel, Heinz Bässler and Anna Köhler

***Monomolecular and Bimolecular Recombination of Electron-Hole Pairs at the Interface of a Bilayer Organic Solar Cell***

Advanced Functional Materials **2017**, 27, 1604906

- 6) Christian Schwarz, Felix Milan, Tobias Hahn, Markus Reichenberger, Stephan Kümmel and Anna Köhler

***Ground State Bleaching at Donor-Acceptor Interfaces***

Advanced Functional Materials **2014**, 24, 6439-6448

- 7) Ioan Botiz, Diana Zaharie-Butucel, Cosmin Leordean, Bogdan Marta, Simion Astilean, Otto Todor-Boer, Markus Reichenberger, Anna Köhler and Natalie Stingelin

***Enhancing Polyfluorene Photoluminescence Through Illumination***

Journal of Materials Chemistry C **2017**, ready to be submitted

## Vorträge und Posterpräsentationen auf internationalen Fachtagungen

2014: *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* in Dresden (Deutschland), *Gordon Research Seminar* und *Gordon Research Conference* in Lucca (Italien), *Heraeus Seminar* in Bad Honnef (Deutschland).

2015: *Solar Technologies Go Hybrid Meeting* auf Kloster Banz (Deutschland), *Materials Research Science Spring Meeting* in San Francisco (USA).

2016: *80. Jahrestagung und Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* in Regensburg (Deutschland), *Gordon Research Seminar* und *Gordon Research Conference* in Lucca (Italien).

2017: *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* in Dresden (Deutschland).



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei all denjenigen Menschen und Institutionen bedanken, die mich auf meinem spannenden wissenschaftlichen Weg unterstützt haben und es mir somit ermöglichten, diese Doktorarbeit zu verfassen.

Vielen Dank an Prof. Anna Köhler für die Betreuung meiner Doktorarbeit und für die Möglichkeit, mit meinen Ideen und meinem Einsatz einen Beitrag zu dem spannenden, abwechslungsreichen und zukunftsweisenden Forschungsgebiet der organischen Halbleiter leisten zu können. Die Begeisterung für diese Forschungsarbeit konnte ich beispielsweise durch die jährliche Betreuung des Girls' Day auch an die Öffentlichkeit weitergeben. Durch den Freiraum, den du mir gelassen hast, die vielfältigen Herausforderungen, deine Kritik und unsere wissenschaftlichen Diskussionen konnte ich mich nicht nur fachlich sondern auch persönlich weiterentwickeln. Danke für das Vertrauen und die Freiheiten im Hinblick auf die Entwicklung meiner wissenschaftlichen Arbeiten und Projekte. Besonders dankbar bin ich dir dafür, dass du es mir ermöglicht hast, durch vielfältige Kollaborationen mit internationalen Instituten und Forschungsgruppen und durch eigene Beiträge auf zahlreichen weltweiten Tagungen ein internationales Netzwerk aufzubauen und zu pflegen. Das war für mich persönlich und für meine Forschungstätigkeit eine große Bereicherung.

Ein herzliches Dankeschön an Prof. Peter Strohmriegl und Dr. Richard Hildner für die hervorragende Beratung und begleitende Unterstützung als meine Mentoren im Graduiertenkolleg 1640. Ihr beide hattet jederzeit ein offenes Ohr für meine Anliegen und habt euch viel Zeit für intensive Besprechungen über chemische und physikalische Fragestellungen in meinen Projekten genommen. Das hat mich fachlich sehr weitergebracht.

Dankeschön an Prof. Heinz Bässler für die tollen gemeinsamen Diskussionen über fachliche und persönliche Themen. Ich bewundere Ihr fundiertes wissenschaftliches Know-how und gleichzeitig Ihre menschliche Größe.

Des Weiteren danke ich meinen Kollegen, die mich in der spannenden Zeit an dem Lehrstuhl von Prof. Anna Köhler unterstützt haben. Danke für die produktiven fachlichen Gespräche, die geselligen Zusammenkünfte und die sportlichen Kicker-Runden und Aktiv-Pausen. Zudem danke ich allen Kollegen des Graduiertenkollegs 1640 für die gute Zusammenarbeit, insbesondere denjenigen, die mit mir das Team-Building-Seminar 2015 organisiert haben. Ganz besonders bedanke ich mich bei meinen langjährigen Kollegen und Freunden Christian Schwarz, der mir den Lehrstuhl EPII „schmackhaft gemacht“ und meine Bachelorarbeit betreut hat, Tobias Hahn und Steffen Tscheuschner, die mit mir eine spannende Reise durch acht US-amerikanische Nationalparks unternommen haben und Alexander Rudnick, mit dem ich sogar einmal um den gesamten Globus gereist bin. Ich habe die schöne Zeit mit euch sehr genossen!

Ein spezieller Dank geht an meine Studenten Tobias Kroh und Daniel Kroh sowie Johannes Geiger und Florian Fischer. Euch bei euren Abschlussarbeiten zu betreuen und zu unterstützen ebenso wie die Zusammenarbeit mit euch hat mir große Freude bereitet. Durch euch konnte ich wertvolle positive Erfahrungen als Mentor sammeln. Viel Erfolg bei eurer weiteren beruflichen Laufbahn!

Großer Dank an alle unsere technischen Mitarbeiter, allen voran Irene Bauer, Frank Schirmer, Thomas Dabisch und Jürgen Gmeiner, den Sekretärinnen Michaela Fischer und Claudia Geier, dem akademischen Rat Thomas Vogtmann sowie den Mitarbeitern der Mechanik- und Elektronikwerkstatt der Universität Bayreuth. Ihr habt mich stets mit Rat und Tat unterstützt und in schwierigen Zeiten aufgemuntert. Herzlichen Dank für euren Einsatz!

Besonders begeistert hat mich während meiner Promotion die spannende Projektarbeit in den interdisziplinären und internationalen Forscherteams. Herzlicher Dank an alle meine Kollaborateure in den Arbeitsgruppen von Prof. Thuc-Quyen Nguyen und Prof. Guillermo Bazan an der University of California in Santa Barbara, von Prof. Natalie Stingelin an dem Imperial College in London beziehungsweise an dem GIT in Atlanta, von Prof. Anna Stradomska an der University of Glasgow, Dr. Ioan Botiz an der Babes-Bolyai University in Rumänien, Dr. Johannes Gierschner an dem IMDEA in Madrid, Dr. Stavros Athanasopoulos an der Universidad Carlos III in Madrid sowie an meine Kollaborateure in den Arbeitsgruppen von Prof. Eva Herzig an der Technischen Universität in München, von Prof. Günter Reiter an dem FRIAS in Freiburg, Dr. Sergey Bagnich an dem KIT in Karlsruhe und von allen Arbeitsgruppen in dem Graduiertenkolleg 1640 an der Universität Bayreuth. Die Zusammenarbeit mit euch und die Forschungsaufenthalte waren grandios! Ihr habt mir gezeigt, dass es in der erfolgreichen Wissenschaft keine sprachlichen, kulturellen oder politischen Barrieren gibt.

Ich danke dem Graduiertenkolleg 1640 der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle und ideelle Unterstützung während meiner Promotion. Danke für die Betreuung, die guten Tutorien und die lehrreichen Diskussionen mit den Doktoranden und Professoren. Ebenso danke ich der Hanns-Seidel-Stiftung, die mich durch finanzielle und ideelle Förderung im Rahmen eines Promotionsstipendiums für meine Promotion und mein gesellschaftliches Engagement unterstützt hat. Namentlich bedanke ich mich hierbei besonders bei Prof. Hans-Peter Niedermeier, Dr. Rudolf Pfeifenrath und Silvia Shabazz für die gute Betreuung. Die zahlreichen Seminare und Tagungen und die vielen spannenden Diskussionen mit herausragenden Persönlichkeiten über gesellschaftliche und politische Themen in dem internationalen Kontext haben meinen Horizont erweitert. Weiterer Dank für die Unterstützung geht an die University of Bayreuth Graduate School, das Bayerisch-Kalifornische Hochschulzentrum (BaCaTeC), das bayerische Verbundprojekt „Solar Technologies go Hybrid“, das BMBF-Projekt Trip-Q und die europäischen Programme COST und ITN INFORM.

Darüber hinaus danke ich meinen Mitstipendiaten, Vereinskollegen, Freunden und Verwandten. Durch das soziale Miteinander, den anregenden Gedankenaustausch und eure Motivation habt auch ihr zum Gelingen meiner Promotion beigetragen.

Zu guter Letzt gilt mein allergrößter Dank, auch über die Promotion hinaus, meiner liebevollen Familie! An erster Stelle meinen Eltern Angela & Josef und meiner Freundin Franziska, aber auch meinen Großeltern Margarethe & Alois und Aurelia & Theodor sowie meinen Geschwistern Jessica und Stefan. **Euch widme ich diese Arbeit.** Ihr habt mir immer die Freiheit gelassen meine Entscheidungen selbst zu treffen, seid mir dabei in allen Situationen helfend zur Seite gestanden und habt mich ermutigt immer weiter zu lernen und zu arbeiten, um meine Ziele zu erreichen. Ohne eure bedingungslose Unterstützung und euren Rückhalt hätte ich es niemals bis hierher geschafft. Besonders dir, liebe Franzi, danke ich von ganzem Herzen. Danke für deine Unkompliziertheit, deine verständnisvolle Geduld, dein offenes Ohr und deine unermüdliche Liebe! Während meiner Promotion hast du mich wenn nötig auf andere Gedanken gebracht und mich durchgehend motiviert. Du schenkst mir immer wieder neue Kraft durch die wunderschöne Zeit mit dir. Danke, dass du für mich da bist und mir dein Vertrauen schenkst. Du bist die Liebe meines Lebens!



## Erklärung

Hiermit erkläre ich mich einverstanden, dass die elektronische Fassung meiner Dissertation unter Wahrung meiner Urheberrechte und des Datenschutzes eine gesonderten Überprüfung hinsichtlich der eigenständigen Anfertigung der Dissertation unterzogen werden kann.

*(§ 8 S. 2 Nr. 6 PromO)*

Hiermit versichere ich eidesstattlich, dass ich die Dissertation selbständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

*(§ 8 S. 2 Nr. 8 PromO)*

Hiermit erkläre ich, dass ich nicht bereits versucht habe eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

*(§ 8 S. 2 Nr. 9 PromO)*

Hiermit erkläre ich, dass ich keine Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern bzw. Promotionsvermittlern in Anspruch genommen habe und diese auch künftig nicht in Anspruch nehmen werde.

*(§ 8 S. 2 Nr. 10 PromO)*

Bayreuth, den 18.08.2017

---

Markus Reichenberger